Zur Geschichte des Furfurylamins.

Neue Amidinsynthese.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer Hohen

Philosophischen Facultät

der

Universität Basel

vorgelegt

von

Berthold Hoffmann

aus Rodach (i. Coburg).

1895

Druck von Carl Koepsel, Berlin, Kommandanten-Strasse 46.

Dem

Andenken seiner Mutter

gewidmet.

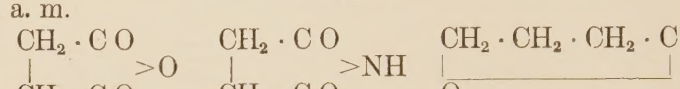
Als Ausgangsmaterial für vorliegende Arbeit diente mir das Furfurylamin; die Darstellungsweise desselben, wie sie in der Literatur angegeben ist, liefert so schlechte Ausbeute, dass zur Erlangung genügender Mengen viel Mühe, Zeit und Material verwendet werden müsste. Ich habe daher eine Methode ausgearbeitet (das Resultat vieler Versuche), nach welcher man, ausgehend vom Furfuraldoxim, in einem Tage ca. 100 gr. Base darstellen kann. Vom Furfurylamin finden sich in der Literatur so gut wie gar keine Derivate angegeben, weshalb ich diese Base den verschiedensten Reactionen unterworfen habe, um festzustellen, inwieweit dieselbe Aehnlichkeit mit der aromatischen und mit der aliphatischen Reihe zeigt.

Dem experimentellen Theile meiner Arbeit stelle ich eine gedrängte Aufstellung voran, welche die Gruppe des Furan als in der Mitte zwischen den beiden grossen Classen der Methanderivate und der Benzolderivate stehend, und gewissermaassen den Uebergang von der einen zur anderen Gruppe bildend, kennzeichnet.

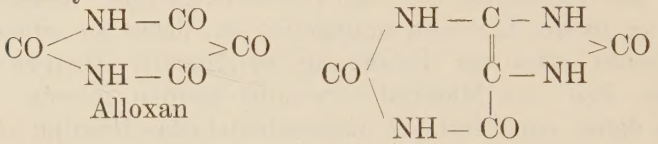
Ein wesentliches Merkmal für die aliphatischen Verbindungen ist es, dass sie eine offene Kette darstellen, bei der man end- und mittelständig gebundene Kohlenstoffatome unterscheidet, während die viel kohlenstoffreicheren und wasserstoffärmeren Benzolderivate Ringe bilden, bei denen die beiden als ursprünglich endständig gedachten Kohlenstoffatome der offenen Kette sich und dadurch das Ganze cyclisch verbunden haben.

Sieht man von den Polymethylenverbindungen ab, welche ebenfalls eine ringförmige, aber nur einfache Verkettung ihrer C-atome haben, so sind auch innerhalb der aliphatischen Reihe eine grosse Anzahl von Verbindungen zu nennen, welche ebenfalls geschlossene Ketten darstellen,

in denen ausser C andere mehrwerthige Elemente, wie N oder O die Bindung ausführen, wie z. B. die Anhydride und Imide der Dicarbonsäuren, die Lactone der γ Oxysäuren, die Ureïde und Diureïde der Harnsäuregruppe u. a. m.



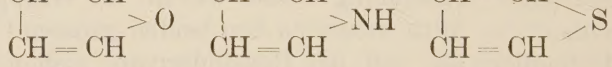
Bernsteinsäureanhydrid — Succinimid — γ Butyrolacton



Alloxan — Harnsäure.

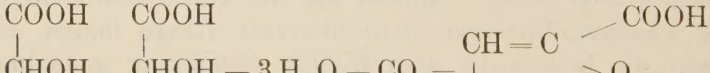
Meist sind solche Ketten wenig beständig und gehen mehr oder weniger leicht in die normalen offenen Ketten über.

Die Gruppe des Furans hat ebenfalls die Anordnung ringförmiger, dem Benzolring sehr ähnlicher und auch wie bei diesem abwechelnd einfach und doppelt gebundener C-atome; ihren Stammsubstanzen kommen folgende Structurformeln zu:

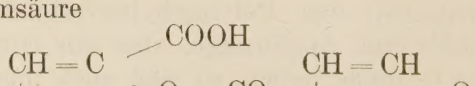


Furan — Pyrrol — Thiophen.

Dass die Annahme solcher Structurformeln eine richtige ist, beweist die Bildung des Furans bei der trockenen Destillation der Schleimsäure, welche letztere Wasser und Kohlensäure verliert und in Furancarbonsäure, durch weitere Destillation mit Natronkalk dann in Furan übergeht.

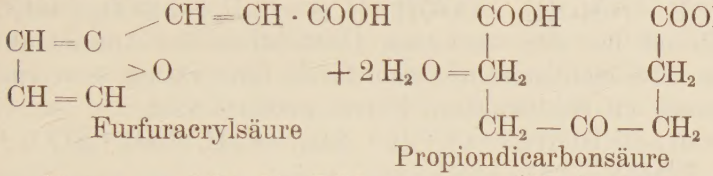


Schleimsäure — Furancarbonsäure



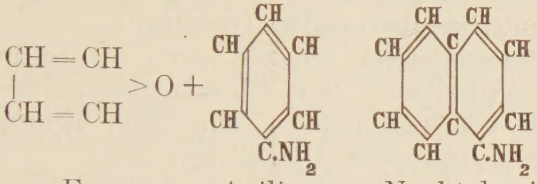
Furan.

Auch die Bildung von Propiondicarbonsäure aus Furfuracrylsäure bestätigt obige Constitution des Furans[1]).



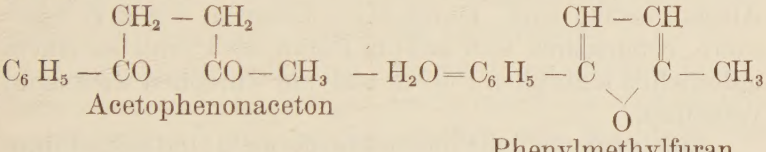
Furfuracrylsäure — Propiondicarbonsäure

Ferner ergiebt die Bildung von α Naphtylamin aus Furan und Anilin eine solche Constitution[2]):

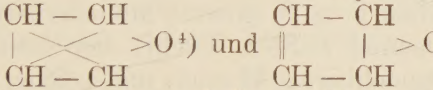


Furan — Anilin — α Naphtylamin

und ebenso kann sie aus der Entstehung von Phenylmethylfuran durch Wasserentziehung aus dem Acetophenonaceton gefolgert werden[3]).



Acetophenonaceton — Phenylmethylfuran

Die Formeln:  können daher keine Geltung haben. Als Tetrolphenol[5]) darf Furan deswegen nicht aufgefasst werden, weil es von Natrium nicht angegriffen wird[4]).

Der Zusammenhang zwischen Furan, Pyrrol und Thiophen ist ein sehr enger und wird durch folgende Thatsache illustrirt. Bei der trockenen Destillation der Schleimsäure wird Furancarbonsäure gebildet

$$COOH - (CHOH)_4 - COOH = C_4 H_4 O + 2 CO_2 + 3 H_2 O.$$

Erhitzt man nun dieselbe Schleimsäure mit Schwefel-

[1]) W. Markwald, B. XXI p. 1398.
[2]) Oliveri und Canzoneri, B. XX R. p. 220.
[3]) Paal, B. XXVII p. 913 und 2756.
[4]) Baeyer, B. X p. 1358.
[5]) Limpricht, A. 165 p. 253.

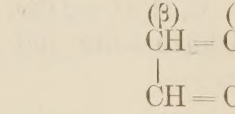
baryum, so entsteht das Baryumsalz der Thiophenmonocarbonsäure und hieraus Thiophen:
$COOH-(CHOH)_4-COOH+H_2S=C_4H_4S+2CO_2+4H_2O$
während bei der trockenen Destillation des Ammoniaksalzes der Schleimsäure, also durch Einwirkung von Ammoniak auf Schleimsäure Pyrrol gebildet wird
$COOH-(CHOH)_4-COOH+NH_3=C_4H_4(NH)+2CO_2+4H_2O$.

In ähnlicher Weise liefert das Succinimid beim Glühen mit Zinkstaub Pyrrol, bernsteinsaures Natron aber beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid Thiophen[1]).

Aus Acetonylaceton entsteht durch Abspaltung von Wasser Dimethylfuran; mit Phosphorpentasulfid erhitzt bildet sich Dimethylthiophen und beim Erhitzen mit alcoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol[2]).

Der enge Zusammenhang von Furan, Pyrrol und Thiophen kennzeichnet sich ferner durch die ganz analogen Farbenreactionen und dadurch, dass sie sämmtlich in Wasser wenig oder nicht, leicht hingegen in Aether und Alcohol löslich sind. Durch Mineralsäuren, wie z. B. Salzsäure, condensiren sich sowohl Furan als Pyrrol zu einem unlöslichen amorphen Pulver und nur Thiophen wird nicht verändert.

Entsprechend den Constitutionsformeln sind beim Furan und Thiophen je zwei isomere Monoderivate denkbar und auch beobachtet worden, solche, bei denen ein, dem O bezw. S benachbartes H-atom und solche, bei denen ein mittelständiges H-atom substituirt worden ist. Beim Pyrrol hingegen, dessen Imidgruppe ebenfalls ein ersetzbares H-atom besitzt, sind folgerichtig drei solcher Derivate möglich und bekannt, wobei man das am N befindliche H-atom mit n bezeichnet, während die als αα oder ββ, bezw. mit den Zahlen 1, 4 oder 2, 3 bezeichneten Stellungen gleichwerthig sind.



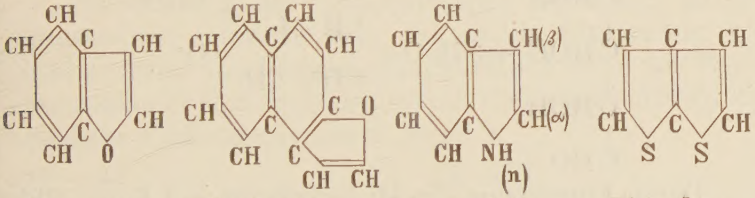
[1]) Volhard-Erdmann, B. XVIII, p. 454.
[2]) Paal, B XVIII p. 58, 367 ff, B XX p. 1074.

Als Uebergangsproducte zu dem Benzol und seinen Derivaten zeigen die Verbindungen der Furanreihe und deren Stammsubstanzen grosse Aehnlichkeit mit jenen derart, dass fast alle den Benzolkörpern eigenthümlichen Reactionen auch bei den Abkömmlingen der Furanreihe eintreten, worauf in Folgendem näher eingegangen werden soll.

Das Furan findet sich im Holztheerölvorlauf,[1]) und stellt eine farblose, leicht bewegliche, chloroformähnlich riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 32° dar. Mit Isatin und Schwefelsäure bildet es blauviolette, mit Phenanthrenchinon und Essigsäure violettrothe Farbstoffe.

Durch Ersatz eines H-atomes gegen einwerthige Radicale im Furan entstehen, ganz ähnlich den Benzolderivaten, die Monosubstitutionsproducte desselben, so das Methylfuran $C_4 H_3 (CH_3) O$, das Furol $C_4 H_3 (CHO) O$, der Furanalcohol $C_4 H_3 (CH_2 OH) O$ und die Brenzschleimsäure $C_4 H_3 (COOH) O$. Disubstitutionsproducte sind das Dimethylfuran $C_4 H_2 (CH_3)_2 O$, welches, entsprechend seiner Entstehung aus Acetonylaceton wieder in dieses rückwärts übergeführt werden kann, ferner das Dibromfuran $C_4 H_2 Br_2 O$.

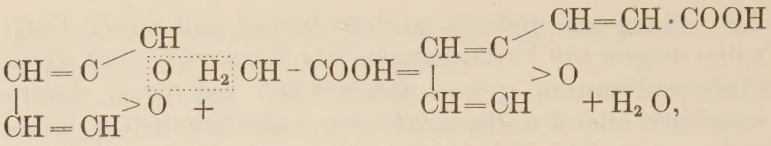
Auch mit Benzolkernen oder mit einem gleichen Furankern vereinigen sich Körper der Furangruppe zu zwei und mehrkernigen Verbindungen, ähnlich dem Naphtalin und Anthracen. Beispiele hierfür sind das Cumaron und das Naphtofuran, das Indol und das Thiophten[2]).



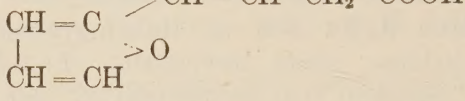
Cumaron Naphtofuran Indol Thiophten

Alle diese Verbindungen sind wiederum befähigt, Säuren, Alkylderivate, Oxime, Amine etc. zu bilden, so entsteht z. B. aus dem Furol nach der Perkin'schen Reaction[3]) die Furfuracrylsäure

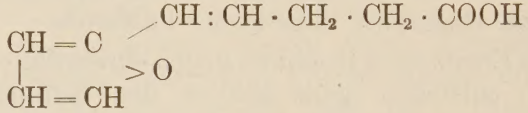
[1]) Atterberg, B. XIII p. 879.
[2]) B. XIX p. 2444.
[3]) Baeyer, B. X p. 357.



deren höhere Homologe als Furfurquartenylsäure[1])



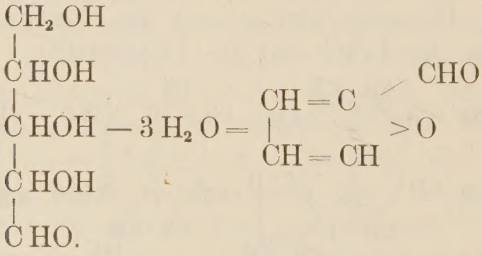
und als Furfurangelicasäure[2])



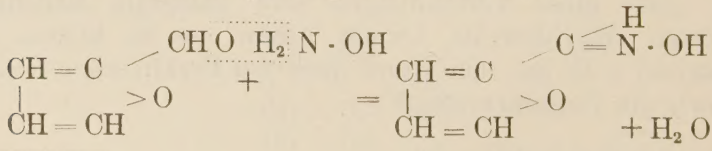
bekannt sind.

Gerade das Furol ist in hervorragender Weise fähig, Condensationen (Polymerisationen), Substitutionen, Reductionen, Oxydationen und Additionen einzugehen, welche Eigenschaften ja der CHO-gruppe in besonderem Maasse zugesprochen werden müssen.

Bemerkenswerth ist seine Entstehung in Folge von Wasserabspaltung aus Kohlenhydraten, namentlich aus Arabinose und Xylose, durch die Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure auf dieselben:



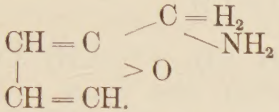
Durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Furol bildet sich unter Wasserabspaltung das Furfuraldoxim



[1]) Schmidt, B. XIV p. 575.

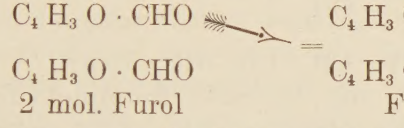
[2]) Baeyer und Tönnies, B. X p 1364.

und aus diesem wiederum durch Reduction mittelst nascirenden Wasserstoffes das Furfurylamin



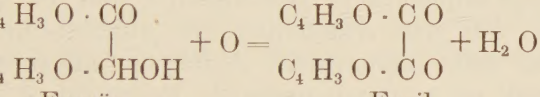
Das Letztere kann auch angesehen werden als ein Ammoniak, dessen ein H-atom durch die einwerthige Gruppe Furfuryl $C_4 H_3 O \cdot CH_2$ — ersetzt ist, die der Benzylgruppe $C_6 H_5 CH_2$ — durchaus entspricht.

Wie Benzaldehyd sich zu Benzoïn unter dem Einflusse von Cyankalium polymerisirt, so Furol zu Furoïn:



2 mol. Furol — Furoïn,

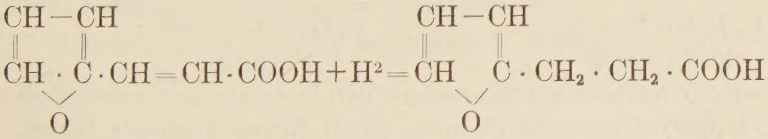
wie Benzoïn durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Benzil übergeht, so Furoïn in Furil:



Furoïn — Furil.

Durch Reduction der CHO-gruppe zu $CH_2 OH$ — entsteht der primäre Alcohol. $C_4 H_3 O \cdot CH_2 OH$, durch Oxydation die zugehörige Brenzschleimsäure $C_4 H_3 O \cdot COOH$.

Die Stellung der Aldehydgruppe im Furol ist gekennzeichnet dadurch, dass die durch Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf Furol von Bayer dargestellte Furfuracrylsäure[1]) durch Reduction mit Natriumamalgam Furfurpropionsäure ergibt[2]).



Furfuracrylsäure — Furfurpropionsäure

welche bei der Oxydation mit Bromwasser und Behandlung

[1]) W Markwald, B XX p. 2811.

[2]) Baeyer, B. X p. 357.

des Productes mit Silberoxyd eine zweibasische Säure, die Furonsäure[1]).

$$\begin{array}{l} CH = CH \\ | \quad\quad | \\ COOH \quad CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

und bei der Reduction eine Säure $C_7 H_{10} O_4$, die Hydrofuronsäure[2])

$$\begin{array}{l} CH = CH \\ | \quad\quad | \\ COOH \quad CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

liefert.

Bei weitergehender Reduction wird endlich die normale Pimelinsäure

$$\begin{array}{l} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ COOH \quad CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \end{array}$$

erhalten und somit, von der Stelle der Aldehydgruppe im Furol ausgehend, der Furankern völlig gelöst und verändert.

In seinem Verhalten gegen Ammoniak nähert sich Furol vollkommen dem Benzaldehyd und ist ganz verschieden von den Aldehyden der aliphatischen Reihe. Während sich aliphatische Aldehyde bekanntlich mit Ammoniak zu Aldehydammoniak, Benzaldehyd jedoch zu Hydrobenzamid vereinen, so bildet Furol und Ammoniak nicht ein Additionsproduct, sondern unter Wasserabspaltung das Furfuramid:

$$3\,C_4 H_3 O \cdot CHO + 2\,NH_3 = \begin{array}{l} C_4 H_3 O \cdot CH = N \\ C_4 H_3 O \cdot CH < \\ C_4 H_3 O \cdot CH = N \end{array} + 3\,H_2 O$$

welches wiederum sich in die isomere Base Furfurin[3]) umlagern lässt:

$$\begin{array}{l} C_4 H_3 O \cdot CH = N \\ \quad > CH\,C_4 H_3 O \\ C_4 H_3 O \cdot CH = N \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_4 H_3 O \cdot C - NH \\ \quad\quad \| \quad\quad > CH\,C_4 H_3 O \\ C_4 H_3 O \cdot C - NH \end{array}$$

Furfuramid — Furfurin,

welche letztere mit Säurechloriden Derivate und zersetzliche Doppelverbindungen[4]) auch einen Nitrosokörper[5]) bildet.

---

[1]) Baeyer, B X p. 696.
[2]) „ B X p. 697.
[3]) Fownes, A. 54 p. 52. Bertagnini, A 88 p. 127.
[4]) Ramsay, B 1878 p. 1836.
[5]) Schiff, A. 201, p. 355.

Aromatische Amine bilden mit Furol Farbstoffe[1]) und Leukobasen, wie z. B. das Furoxylidin

$$C_4 H_3 O CH \begin{matrix} C_6 H_2 (CH_3)_2 NH_2 \\ C_6 H_2 (CH_3)_2 NH_2 \end{matrix}$$

dessen Salze intensiv roth sind.

Zum Schlusse meiner Einleitung möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass es mir trotz umfassender Versuche nach der Vorschrift von Schiff[2]) nicht gelungen ist, einen reinen Furfurylalcohol in grösserer Menge herzustellen, vermittelst dessen ich dann zum Furfuryljodid und weiter zum Di- und Trifurfurylamin zu gelangen dachte. Ich erwähne dies deshalb, weil bei der so übergrossen Aehnlichkeit zwischen Benzol und Furan und den Abkömmlingen beider es doch wohl anzunehmen ist, dass reiner Furfuralcohol nicht einen Gummi darstellt, der nicht destillirt werden kann, sondern dass er eine Flüssigkeit sein wird, die bei ca. 200° siedet. Zur Begründung dieser Vermuthung stelle ich in nachstehender Tabelle die Aehnlichkeiten zwischen den wesentlichsten Benzol- und Furanderivaten zusammen.

Benzol, farblose Flüssigkeit	Siedepunkt	79°
Benzaldehyd, farblose Flüssigkeit .	„	179°
Benzylalcohol, farblose Flüssigkeit .	„	206°
Methylbenzol (Toluol), farblose Flüssigkeit	„	110°
Dymethylbenzole (Xylole), farblose Flüssigkeit	„	137°
Benzylamin, farblose Flüssigkeit . .	„	183°
Benzonitril, „ „ . .	„	191°
Benzoesäure, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle .	Schmelzp.	250°
Furan, farblose Flüssigkeit	Siedepunkt	32°
Furol, „ „	„	162°
Furfurylalcohol, farbloser Gummi (?)	„	?
Methylfuran, farblose Flüssigkeit . .	„	63°
Dymethylfuran, farblose Flüssigkeit .	„	94°

[1]) Schiff, A. 201 p. 355 B, 1878 v. 1250.
[2]) „ B. XIX p. 2154.

Furfurylamin, farblose Flüssigkeit	Siedepunkt	147°
Furfuronitril, „ „	„	149°
Brenzschleimsäure, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle	Schmelzp.	132°

Das Furfuraldoxim wurde zuerst von Odernheimer[1]) dargestellt und als ein, in weissen Nadeln krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 45—56° beschrieben. H. Goldschmidt[2]) und A. Werner[3]) haben es untersucht, um die β Modification nach Beckmann's Verfahren[4]) zu gewinnen, konnten aber stets nur zu dem bei 89° schmelzenden Aldoxim gelangen. Ich erhielt jedoch bei nachfolgendem Bereitungsverfahren stets ein Aldoxim, dessen Schmelzpunkt nicht constant war und bald 54—68°, bald 46—56° betrug. Beim wiederholten — vier- bis sechsmaligem — Umkrystallisiren aus kaltem Ligroin konnte ich dann ein annähernd constant, bei 68—72° schmelzendes Aldoxim erhalten. Beim längeren Erhitzen seiner wässrigen und mehr noch seiner alkoholischen Lösung resultirte aus dem niedrig schmelzenden Aldoxim ein solches vom Schmelzpunkt 89°, welches eine mehr gelbliche Farbe hatte als das rein weisse, d. h. farblose, lichtbrechende, in büschelförmigen Nadeln krystallisirende Aldoxim von niedrigerem Schmelzpunkt.

Augenscheinlich war das Aldoxim, welches bei 68—72° schmolz, ein stereoisomeres des bei 89° schmelzenden und legte mir den Gedanken nahe, die Verhältnisse und Bedingungen zu untersuchen, unter denen beide Körper entstehen.

Die hierauf gerichtete Arbeit wurde jedoch unterbrochen, als ich aus den Berichten der chemischen Gesellschaft[5]) ersah, dass H. Goldschmidt, was mir bis dahin leider un-

[1]) B XVI p 2988.
[2]) B. XX p. 730.
[3]) B. XXIII p. 2336.
[4]) B. XXII p. 429 u. 514, B. XXIII p. 1680.
[5]) B. XXV p. 2573.

bekannt geblieben war, die beiden Körper durch CO_2 von einander isolirt hat. Demzufolge schmilzt das Antialdoxim

$$C_4H_3O \cdot CH$$
$$\|$$
$$N \cdot OH$$

bei 72—74°, das Synaldoxim

$$C_4H_3O \cdot CH$$
$$\|$$
$$HO \cdot N$$

wie früher schon bekannt, bei 89°.

Darstellung von Furfuraldoxim.

Je 200 gr Furfurol, aus der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum, wurden nochmals aus dem Sandbade destillirt und stellten eine fast farblose, bei 162° siedende, lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche dar. Dieselbe wurde zu einer kalten, gesättigten Lösung von 320 gr krystallisirter Soda in ca. 600 Gramm Wasser gegossen und unter kräftigem Umschütteln hierzu eine ebenfalls kalte, concentrirte Lösung von 150 gr Hydroxylaminchlorhydrat in 250 gr Wasser gegeben. Es trat bald eine starke CO_2-entwickelung auf und schied sich am Boden ein gelbliches Oel ab, welches nach längerem Stehen zu einer Krystallkruste und theilweise büschelförmigen Nadeln erstarrte, die von der Mutterlauge abfiltrirt wurden.

Bei einer die Temperatur von 40° nicht übersteigenden Wärme löste ich das gewonnene Rohaldoxim in ca. 4 Liter Ligroin, aus welchem das reine Präparat in kleinen, leichten prachtvollen, büschelförmigen Nadeln auskrystallisirte. Durch oftes Umkrystallisiren aus Ligroin von nicht über 40° erhielt ich dann ein immer höher schmelzendes und endlich das oben besprochene, zwischen 68 und 72° schmelzende Präparat.

Eine andere Portion des Rohaldoxims wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt und erhielt ich dann sofort ein bei 56—68° schmelzendes Präparat, welches sich durch die mehr gelbliche Farbe, die grössere, compactere Form der Krystalle von dem aus Ligroin umkrystallisirten, stark lichtbrechenden rein weissen Körper unterschied.

Die Ausbeute ist eine theoretische und betrug hier 210 gr reinen Furfuraldoxims. Das Furfuraldoxim ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigsäure, weniger leicht in Wasser, schwer in kaltem Ligroin, mehr in erwärmtem Ligroin. Essigsäureanhydrid löst es unter Wasserabspaltung zu Furfuronitril.

$$C_4H_3O \cdot CH:NOH + \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix} > O -$$

$$C_4H_3O \cdot C \equiv N + 2\,CH_3COOH.$$

Das Furfuraldoxim diente mir zur Darstellung von Furfurylamin und zwar habe ich bei meinen späteren Operationen stets das Rohaldoxim verwandt.

$$C_4H_3O \cdot CH:NOH + 4\,H = C_4H_3O \cdot CH_2NH_2 + H_2O.$$

Zur Darstellung dieser Base ging ich aus von der Methode von H. Goldschmidt, welche in den Berichten der chemischen Gesellschaft[1]) angegeben ist; dieselbe lieferte mir aber nur schlechte Ausbeute. Nach derselben werden je 5 gr Aldoxim in weingeistiger Lösung mit je 170 gr 2½% Natriumamalgam und je 14 gr Essigsäure reducirt, das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt, dann mit wenig Aether ausgezogen, von diesem, der etwas Harz entfernte, getrennt, die Flüssigkeit alkalisch gemacht und die abgeschiedene freie Base mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über Aetzkali getrocknet, verdampft und fractionirt destillirt.

Ein anderer Versuch, das Aldoxim in Alcohol, mit gekörntem Zink und Essigsäure zu reduciren, die Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss zu versetzen und mit Aether wie vorstehend zu behandeln, gab noch schlechtere Resultate, ebenso die Reduction mit Zink und Salzsäure.

Eine fernere Probe war die Ueberführung in Furfuronitril durch Wasserabspaltung mittelst Lösen in Essigsäureanhydrid. Wenn auch die Darstellung des Furfuronitril eine ganz glatte war, beeinträchtigt nur durch starke Harzbildung sobald die Lösung zu sehr erwärmt wurde, und eine Ausbeute eine nahezu 80% an reinem Furfuro-

[1]) B. XX p. 728.

nitril ergab, so blieb die Reduction desselben zu Furfurylamin nach der Gleichung

$$C_4H_3O \cdot C \equiv N + 4H = C_4H_3OCH_2NH_2$$

und ausgeführt theils mit Zink und Essigsäure, theils mit Zink und Salzsäure, sowie mit Natriumamalgam weit hinter meinen Erwartungen zurück. Ich griff somit auf die erste Methode zurück, anstatt aber das Aldoxim in Alcohol von 96% zu lösen, nahm ich bei meinen weiteren Versuchen erst gleiche Theile Alcohol und Wasser, dann eine Flüssigkeit im Verhältniss von 1 Theil Alcohol zu 2 Theilen Wasser, und beobachtete, dass der Alcohol bei der Ausschüttelung mit Aether zum grossen Theil in den letzteren übergeht, aber auch bei der fractionirten Destillation eine nicht unbedeutende Menge Furfurylamin enthält, so dass beim Siedepunkt von 78—100° ein Destillat erhalten wird, das aus Alcohol mit beträchtlichen Mengen Furfurylamin, welches bei dieser Temperatur schon leicht flüchtig ist, besteht.

Deshalb versuchte ich endlich, den Alcohol als Lösungsmittel für das Furfuraldoxim ganz wegzulassen; das dabei erzielte Resultat kann als ein zufriedenstellendes betrachtet werden und liefert bei exactem Arbeiten bis zu 50% Ausbeute an reinem Furfurylamin, während bei den übrigen Methoden nur höchstens 20% der Theorie erhalten wurden.

Darstellung von Furfurylamin.

Die Ausbeute von 200 gr Furfurol mit 150 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 320 gr krystallisirter Soda, in der entsprechenden Menge Wasser gelöst, welche ca. 225 gr Rohaldoxim betrug, wurde in 700 gr Eisessig gelöst und diese Lösung mit Wasser auf 2¼ Liter Gesammtflüssigkeit verdünnt. Je 50 ccm dieser Lösung wurden in einem Messcylinder abgemessen und in einer weithalsigen Stöpselflasche von 500 gr Inhalt allmählig und vorsichtig mit je 180 bis 200 gr 2½% Natriumamalgam reducirt unter Beobachtung dessen, dass die Temperatur der zu reducirenden Flüssigkeit nicht zu hoch steigt, was beim Zugeben von viel Natriumamalgam zu derselben sehr leicht

eintreten kann und dann das Gefäss gefährdet; ich habe daher das letztere stets vorsichtig mit kaltem Wasser abgekühlt. Mit Erfolg verwandte ich später statt der Stöpselflasche einen gewöhnlichen Kochkolben von gleichem Inhalt, der sich besser abkühlen lässt, wenn auch das Zufügen von Natriumamalgam wegen des sehr dünnwandigen Glases einige Vorsicht und Geschicklichkeit erfordert.

Die Flüssigkeit muss stets sauer reagiren, zum Mindesten darf sie nicht alkalisch sein, was durch Zufügen von Essigsäure erreicht wird. Das Reactionsproduct wurde durch ein Seihetuch gegossen, in einem ca. 3 Liter haltenden Scheidetrichter gesammelt, vom metallischen Quecksilber getrennt und mit wenig Aether geschüttelt, der eine nicht geringe Menge Harz und etwa nicht reducirtes Aldoxim entfernte. Hierauf wurde mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, gut durchgeschüttelt und bei Seite gestellt, worauf sich alsbald eine braune ölige Flüssigkeit abschied, die durch Ausschütteln mit viel Aether in diesen überging. Das Ausschütteln wurde öfter wiederholt und die ätherischen Lösungen gesammelt. Ich hatte somit eine rein ätherische Lösung der hochsiedenden Base, welche von dem niedrigsiedenden Aether sich ohne nennenswerthe Verluste isoliren lässt. Der Aether wurde nun über Aetzkali getrocknet und nach 12stündigem Stehen aus dem Wasserbade abdestillirt. Das zurückbleibende rothbraune Oel wurde in einen passenden, kleineren Siedekolben gethan und destillirte als ein bei 147° siedendes, farbloses Oel von stark basischem Geruch über. H. Goldschmidt gibt den Siedepunkt 143° an[1]). J. Tafel fand denselben bei 145° unter einem Drucke von 754 mm[2]) und Ciamician und Dennstedt beschreiben ihn als bei 145—146° liegend beim Drucke von 761 mm[3]).

Gegen Ende der Destillation steigt das Thermometer des Siedekolbens auf 170—180°, wobei die übergehende Flüssigkeit sich gelb färbt; als Rückstand hinterbleibt eine mehr oder weniger grosse Menge Harz, das sich bei höherer Temperatur zu einer blasigen, schwarzen Kohle aufbläst.

[1]) B. XX p. 730.
[2]) B. XX p. 398.
[3]) B. XIV 1058 u. 1475.

Das Furfurylamin ist in Wasser, Alcohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Schwefelkohlenstoff leicht löslich und zieht begierig Kohlensäure aus der Luft an, sich dabei in farblose Nadeln von kohlensaurem Furfurylamin verwandelnd und sich zu einer braunen Kruste oxydirend. Es diente mir zunächst zur Darstellung nachfolgender Körper:

Acetylfurfurylamin.

$C_4 H_3 O - CH_2 NH - COCH_3$.

Es wurden gleiche Theile Furfurylamin und Eisessig im Kölbchen am Rückflusskühler ca. 4 Stunden lang erhitzt und das Reactionsproduct der fractionirten Destillation unterworfen. Bei 268° destillirte ein hellgelbes, dickes Oel über, während der überschüssige Eisessig schon bei 118 bis 140° übergegangen war. Besser und rascher gelang mir die Darstellung dieses Präparates, indem ich in einem passenden Kochkölbchen je 9,7 gr Furfurylamin direct zu 10,2 gr Essigsäureanhydrid tropfenweise goss (vortheilhafter ist es, einen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid anzuwenden, also etwa auf 1 Theil Furfurylamin 1,5 Theile Essigsäureanhydrid). Es tritt sofortige Reaktion ein, welche sich durch sehr starke Erwärmung anzeigt. Nach viertelstündigem Stehen wird der Kolbeninhalt in soviel verdünnte Natronlauge gegossen, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt und das sich nunmehr abscheidende braune Oel mit Aether aufgenommen.

Nach dem Abdestilliren des vorher mit Aetzkali getrockneten Aethers geht bei 268° das Acetylfurfurylamin als ein hellgelbes, sich später verdickendes Oel über. Dasselbe ist in Alcohol, Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff leicht löslich, nicht hingegen in Wasser.

Seine Bildung geschieht nach den erwähnten zwei Methoden gemäss den folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{C_4 H_3 OCH_2 - NH_2}_{97} + \underbrace{CH_3 COOH}_{60} =$$

$$\underbrace{C_4 H_3 OCH_2 NHCOCH_3}_{139} + H_2 O$$

bezw. $\underbrace{C_4H_3OCH_2NH_2}_{97} + \begin{matrix}CH_3CO\\ CH_3CO\end{matrix}>O = \underbrace{CH_3CO}_{102}$

$$\underbrace{C_4H_3OCH_2NHCOCH_3}_{139} + \underbrace{CH_3COOH}_{60}.$$

Die Elementaranalyse bestätigte die Constitution des erwarteten Körpers:

I.

0,2122 gr Substanz gaben 0,4717 gr CO_2 und 0,1281 gr H_2O.

II.

0,1652 gr Substanz gaben bei einem Drucke von 752,5 mm und einer Temperatur von 15° = 14,6 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_7H_9NO_2$		I	II
C = 84	60,43	60,62	—
H = 9	6,47	6,71	—
N = 14	10,07	—	10,28
O = 32	23,03	—	—
139	100		

Salzsaures Acetylfurfurylamin.

$C_4H_3O \cdot CH_2NH \cdot COCH_3 \cdot HCl$.

In die Lösung von 1 Theil Acetylfurfurylamin in 50 Theilen wasserfreiem Aether wurde gasförmige, durch Schwefelsäure getrocknete Salzsäure eingeleitet, der entstandene, anfangs rein weisse Niederschlag abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen.

Die anfangs rein weissen Blättchen färben sich sofort an der Luft gelblich braun, exhaliren Salzsäure, und sind so überaus hygroscopisch, dass das Präparat weder aufbewahrt, noch eine Analyse desselben gemacht werden konnte. Durch Lösen in Wasser, Versetzen mit Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction und Ausschütteln mit Aether, Abdunsten des letzteren und Destillation des Rückstandes liess sich Acetylfurfurylamin zurückgewinnen.

Propionylfurfurylamin.

$C_4H_3O \cdot CH_2NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$.

Ein Theil Propionylchlorid mit 2 Theilen Furfurylamin, je in der zehnfachen Menge trocknem Aether gelöst, wurden

zusammengebracht und der ausgeschiedene weisse Körper — salzsaures Furfurylamin — von der ätherischen Lösung durch Filtration getrennt. Die letztere wurde abgedunstet und das zurückbleibende gelbe Oel aus dem Fractionskölbchen destillirt. Es siedet bei 282°, löst sich in Alcohol, Aether, Benzol, nicht in Wasser; seine Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$\underbrace{CH_3\,CH_2\,COCl}_{92,5} + 2\,C_4\,\underbrace{H_3\,O\cdot CH_2\,NH_2}_{194} =$$

$$C_4\,H_3\,\underbrace{O\cdot CH_2\,NH\cdot COCH_2\,CH_3}_{153}$$

$$+\,C_4\,H_3\,\underbrace{O\cdot CH_2\,NH_2\cdot HCl}_{133,5}.$$

Die vorgenommene Analyse zeigte die Uebereinstimmung mit der Theorie:

I.

0.182 gr Substanz gaben 0,4186 gr CO_2 und 0,1228 gr H_2O.

II.

0.1534 gr Substanz gab bei einem Drucke von 747 mm und einer Temperatur von 18° = 12,8 ccm N.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_8H_{11}NO_2$		I	II
C = 96 =	62,74	62,72	—
H = 11 =	7,19	7,5	—
N = 14 =	9,15	—	9,4
O = 32 =	20,92	—	—
153	100		

Ein salzsaures Salz konnte nicht erhalten werden.

Benzoylfurfurylamin.

$C_4H_3O\cdot CH_2NH\ COC_6H_5$.

Das Furfurylamin wurde in der zehnfachen Menge Wasser gelöst und hierzu tropfenweise und unter kräftigem Umschütteln die berechnete Menge Benzoylchlorid hinzugegeben, abwechselnd mit der berechneten Menge Natronlauge, die ebenfalls stark mit Wasser verdünnt war. Es schied sich alsbald ein weisser, kräftiger Niederschlag ab,

der lufttrocken gemacht und aus heissem Wasser, dem die Hälfte Alcohol zugesetzt war, umkrystallisirt wurde. Ich erhielt weisse, blättrige Krystalle vom constanten Schmelzpunkt 107°, unlöslich in kaltem, sehr schwer in viel heissem Wasser, leicht löslich in Alcohol, Aether.

Der Vorgang bei der Darstellung des vorstehend beschriebenen Körpers wird ausgedrückt durch:

$$\underbrace{C_4H_3O \cdot CH_2NH_2}_{97} + \underbrace{C_6H_5COCl}_{140{,}5} + \underbrace{NaOH}_{40} =$$

$$C_4H_3\underbrace{OCH_2NH \cdot COC_6H_5}_{201.} + NaCl + H_2O$$

Die Elementaranalyse zeigte:

I.

0.2313 gr Substanz gaben 0,6119 gr CO_2 und 0.121 gr H_2O.

II.

0.194 gr Substanz gab bei einem Drucke von 748.5 mm und einer Temperatur von 15,5° = 12,1 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12}H_{11}NO_2$		I	II
C = 144 =	71,64	71,99	—
H = 11 =	5,47	5,79	—
N = 14 =	6,96	—	7,2
O = 32 =	15,93	—	—
201	100		

Phenylacetylfurfurylamin.

$C_4H_3O \cdot CH_2NH \cdot CO \cdot CH_2C_6H_5$.

Die Darstellung dieses Körpers entsprach ganz derjenigen von Benzoylfurfurylamin. 1.55 gr Phenylacetylchlorid wurden mit 1 gr Furfurylamin und 0,8 gr 50% Natronlauge, letztere beiden je in ca. 20 gr Wasser gelöst, abwechselnd unter Umschütteln zusammengebracht. Es schied sich ein gelblichweisser, körniger Niederschlag aus, der aus Wasser, dem die Hälfte Alcohol zugefügt war, umkrystallisirt wurde. So wurden gelblichweisse, glänzende Krystallblättchen vom constanten Schmelzpunkt 106° erhalten, die unlöslich in kaltem Wasser, leicht hingegen in Alcohol, Aether, Benzol löslich sind.

$$\underbrace{C_4H_3OCH_2NH_2}_{97} + \underbrace{C_6H_5CH_2COCl}_{154.5} + \underbrace{NaOH}_{40} =$$
$$\underbrace{C_4H_3OCH_2NHCOCH_2C_6H_5}_{215.} + NaCl + H_2O$$

Die Analyse bestätigte die Theorie und zeigte nachstehendes Resultat:

I.

0.2613 gr Substanz ergaben 0,6926 gr CO_2 und 0.1421 gr H_2O.

II.

0,2161 gr Substanz gab bei einem Drucke von 752 mm und einer Temperatur von 16° = 11,9 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{13}H_{13}NO_2$		I	II
C = 156 =	72,55	72,29	—
H = 13 =	6,05	6,04	—
N = 14 =	6,51	—	6,37
O = 32 =	14,89	—	—
215	100		

Furfurylharnstoff.

$$CO\begin{matrix}NH\,CH_2C_4H_3O\\NH_2.\end{matrix}$$

Es wurden 0,97 gr Furfurylamin in wässriger Lösung mit 0,81 gr frischbereitetem cyansaurem Kalium, ebenfalls in Wasser gelöst, zusammen gegeben und hierzu 1,5 gr Salzsäure von 1.12 spec. Gew. gebracht, das Ganze auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand in absolutem Alcohol gelöst, vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und wieder eingedampft, wobei sich eine gelbweisse Krystallmasse abschied, die schon bei der Temperatur des Wasserbades schmolz. Sie wurde in wenig absolutem Alcohol und viel Benzol gelöst und diese Lösung zur Krystallisation bei Seite gestellt. Nach langem Stehen erst schieden sich gelblichweisse, in hübschen Würfeln krystallisirende Körper vom constanten Schmelzpunkt 119° aus, die in Aether unlöslich, in Benzol schwer, in Alcohol und Wasser leicht löslich sind.

Die Umlagerung des Furfurylamin zu Furfurylharnstoff mittelst der durch die Einwirkung von Salzsäure auf Kaliumcyanat frei gemachten Cyansäure tritt nach folgender Gleichung ein:

$$\underbrace{C_4H_3O\cdot CH_2NH_2}_{97} + \underbrace{CONK}_{81} + \underbrace{HCl}_{36,5} =$$

$$CO\begin{cases} NH\cdot CH_2\cdot C_4H_3O \\ \underbrace{NH_2}_{140.} \end{cases} + KCl$$

Resultat der Elementaranalyse:

I.

0,2882 gr Substanz gaben 0,5414 gr CO_2 und 0,1561 gr H_2O.

II.

0,2180 gr Substanz gab bei einem Drucke von 749 mm und einer Temperatur von $16^0 = 37,8$ ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_6H_8N_2O_2$	I	II
$C = 72 = 51,43$	51,23	—
$H = 8 = 5,71$	6,02	—
$N = 28 = 20,00$	—	19,98
$O = 32 = 22,86$	—	—
140 100		

Phenylfurfurylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH\cdot CH_2\cdot C_4H_3O \\ NH\cdot C_6H_5. \end{cases}$$

Beim directen Zusammengeben von 1,19 gr frisch destillirtem Phenylcyanat und 0,97 gr Furfurylamin entsteht unter starker Erwärmung eine feste, weisse Krystallmasse, welche aus heissem Benzol umkrystallisirt wird und dann rein weisse, mikroscopisch kleine, blättrige Krystalle, bei 134° schmelzend, darstellt. Sie lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alcohol, weniger leicht in Chloroform und Aether, sowie in Benzol.

$$\underbrace{C_4 H_3 O \cdot CH_2 \cdot NH_2}_{97} + \underbrace{CO : N \cdot C_6 H_5}_{119} =$$

$$CO \begin{cases} NH \cdot CH_2 \cdot C_4 H_3 O \\ \underbrace{NH \cdot C_6 H_5}_{216.} \end{cases}$$

I.

0,2053 gr Substanz gaben 0,5041 gr CO_2 und 0,1061 gr H_2O.

II.

0,1693 gr Substanz gab bei 21° und 746,5 mm Druck = 19,6 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12} H_{12} N_2 O_2$		I	II
C = 144 =	66,66	66,96	—
H = 12 =	5,55	5,74	—
N = 28 =	12,96	—	13,03
O = 32 =	14,83	—	—
216	100		

Furfurylthioharnstoff.

$$CS \begin{cases} NH \cdot CH_2 C_4 H_3 O \\ NH_2. \end{cases}$$

In der Voraussetzung, dass dieser Körper analog dem Furfurylharnstoff sich bilde, wenn an Stelle der Cyansäure die Sulfocyansäure in Reaction tritt, wurde nach folgender Gleichung verfahren:

$$\underbrace{N : C \cdot SK}_{97} + C_4 H_3 \underbrace{O \ CH_2 \cdot NH_2}_{97} + \underbrace{H \, Cl}_{36,5} =$$

$$CS \begin{cases} NH \cdot CH_2 C_4 H_3 O \\ \underbrace{NH_2}_{156.} \end{cases} + KCl$$

Gleiche Theile Rhodankalium und Furfurylamin, je in wässriger Lösung, wurden mit der 1½ fachen Menge Salzsäure von 1,12 spec. Gew. zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit absolutem Alcohol aufgenommen, vom

ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und das Filtrat wiederum eingeengt. Statt der erwarteten Salzkruste resultirte ein braunes Oel, welches im ausgepumpten Exsiccator zu langen, farblosen Nadeln erstarrte, an die Luft gebracht aber sofort wieder flüssig wurde. Es erscheint somit der entstandene Furfurylthioharnstoff als ein sehr hygroscopischer Körper, unlöslich in Aether, äusserst leicht hingegen löslich in Wasser und Alcohol.

Die angestellte Analyse zeigte nur eine annähernde Uebereinstimmung mit der Theorie, was seinen Grund darin hat, dass ein analysenreiner Körper nicht zu gewinnen war.

Allylfurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases} NH \cdot CH_2 C_4 H_3 O \\ NH \cdot C_3 H_5. \end{cases}$$

Beim Vermischen gleicher Mengen Furfurylamin und Allylsenföl tritt starke Erwärmung ein und es entsteht nach unten gegebener Gleichung ein dickes, sich beim Destilliren zersetzendes, braunes Oel, so dass ein reiner Körper nicht erhalten werden konnte und eine Analyse des gewonnenen Oels in Folge der, mit Ausnahme des C und S, nahezu gleichen, prozentischen Verhältnisse keinen Anhalt geboten haben würde. Thatsächlich stimmte auch, wie vorauszusehen, die angestellte Analyse nur ungenau auf den berechneten Körper.

$$\underbrace{C_4 H_3 O \cdot CH_2 \cdot NH_2}_{97} + \underbrace{C_3 H_5 \cdot N : CS}_{99} =$$

$$CS\begin{cases} NH \cdot CH_2 \cdot C_4 H_3 O \\ \underbrace{NH \cdot C_3 H_5}_{196.} \end{cases}$$

Phenylfurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases} NH \cdot CH_2 \cdot C_4 H_3 O \\ NH \cdot C_6 H_5. \end{cases}$$

Der in gleicher Weise, wie mit Allylsenföl, durch Einwirkung von Phenylsenföl angestellte Versuch brachte da-

gegen einen schön gelblichweissen, blättrig krystallinischen Körper, welcher bei 134° schmilzt.

$$\underbrace{C_4H_3O \cdot CH_2NH_2}_{97} + \underbrace{C_6H_5 \cdot NCS}_{135} =$$

$$CS \begin{cases} NH \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O \\ \underbrace{NH \cdot C_6H_5}_{232.} \end{cases}$$

Es wurden 1,35 gr Phenylsenföl in Benzol gelöst und zu einer Lösung von 0,97 gr Furfurylamin in Benzol gegeben und die ausgeschiedenen Krystallblättchen durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol gereinigt. Sie lösen sich schwer in Wasser, leicht in Alcohol, weniger leicht in Chloroform, Aether und Benzol.

Das Resultat der Analyse bestätigte die Constitution des erwarteten Körpers:

I.

0,2288 gr Substanz gaben 0,5253 CO_2 und 0,1104 gr H_2O.

II.

0,1825 gr Substanz gaben bei 753 mm Druck und 18,5°t = 19,3 ccm N.

III.

0,1942 gr Substanz gab 0,1938 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{12}H_{12}N_2OS$		I	II	III
C = 144 =	62,07	62,61	—	—
H = 12 =	5,17	5,36	—	—
N = 28 =	12,07	—	12,18	—
O = 16 =	6,89	—	—	—
S = 32 =	13,78	—	—	13,7
232	100			

Ein Versuch der Einwirkung von frisch destillirtem Benzaldehyd auf Furfurylamin fiel negativ aus.

Furfurylaminsalz der Furfuryldithiocarbamidsäure.

$$CS\begin{cases} SH \cdot NH_2 \cdot C_4H_3O \cdot CH_2 \\ NH \cdot C_4H_3O \cdot CH_2. \end{cases}$$

Versetzt man 7,6 gr Schwefelkohlenstoff mit 19,4 gr Furfurylamin, beiderseits in der fünffachen Menge Benzol gelöst, so bleibt die Flüssigkeit erst eine kurze Zeit klar, scheidet dann aber ganz plötzlich die ganze Menge von 27 gr Furfurylaminsalz der Furfuryldithiocarbamidsäure als prachtvolle, seidenglänzende, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 116° aus. Der Körper ist ohne weitere Umkrystallisation analysenrein; etwa überschüssiges Furfurylamin oder Schwefelkohlenstoff wird durch Nachwaschen mit Benzol entfernt.

$$2\,C_4H_3O \cdot \underbrace{CH_2 \cdot NH_2}_{194} + \underbrace{CS_2}_{76} =$$

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_4H_3O\ CH_2 \\ \underbrace{SH, NH_2 \cdot C_4H_3O \cdot CH_2}_{270.} \end{cases}$$

Bringt man den auf diese Weise dargestellten Körper zum Austrocknen zwecks einer Analyse in den Trockenschrank auf die Temperatur von nahezu 100°, so wird er weich und färbt sich gelblich, dabei den nicht zu verkennenden Geruch nach Furfurylsenföl annehmend. Die deshalb mit dem vorstehenden Körper angestellten Versuche ergaben, dass er zwar luftbeständig ist und sich nur gering bräunt in Folge von Oxydation (NB. diese äusserst leichte Oxydation ist allen aus Furfurylamin dargestellten Präparaten eigen), dass er aber bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Furfurylsenföl, Schwefelwasserstoff und Furfurylamin sich zersetzt. Mit Quecksilberchloridlösung behandelt tritt dann auch starke Senfölbildung auf, welche ich unter Furfurylsenföl näher beschreiben werde.

Der Körper löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alcohol, beim Erwärmen etwas in Chloroform, und ist fast unlöslich in Aether und Benzol.

Das lufttrockene Präparat ergab nachstehende Analyse:

I.

0,2015 gr Substanz gaben 0,3616 gr CO_2 und 0,0967 gr H_2O.

II.

0,2176 gr Substanz gab bei einem Drucke von 752 mm und 16° t = 17,9 ccm N.

III.

0,2043 gr Substanz gab 0,354 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{11}H_{14}N_2S_2O_2$		I	II	III
C = 132	= 48,88	48,94	—	—
H = 14	= 5,18	5,33	—	—
N = 28	= 10,37	—	10,25	—
S = 64	= 23,71	—	—	23,79
O = 32	= 11,86	—	—	—
270	100			

Bringt man Schwefelkohlenstoff direct zu Furfurylamin ohne Verdünnungsmittel, so tritt äusserst lebhafte Reaction unter Umherspritzen ein. Der resultirende Körper ist dann braungelb und riecht auch etwas nach Schwefelwasserstoff. Ebenso darf man annehmen, dass beim Umkrystallisiren aus Benzol mit wenig Alcohol trotzdem kein reiner Körper erhalten wird und dass derselbe sich, wenn auch nur zu sehr geringem Theil durch die Wärmeanwendung unter Schwefelwasserstoffentweichung verwandelt in Difurfuryl-thioharnstoff.

Difurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{matrix}NH\cdot C_4H_3O\cdot CH_2\\ NH\cdot C_4H_3O\cdot CH_2.\end{matrix}$$

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Furfurylamin, beiderseits in Benzol gelöst, konnte der Difurfurylthio-harnstoff nicht erhalten werden. Die Reaction, welche theoretisch nach folgender Gleichung erwartet wurde:

$$4\,C_4H_3O\cdot CH_2\cdot NH_2 + CS\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix} =$$

$$CS\begin{matrix}NH\cdot C_4H_3O\cdot CH_2\\ NH\cdot C_4H_3O\cdot CH_2\end{matrix} + 2\,C_4H_3O\cdot CH_2\cdot NH_2, HCl,$$

ging in der Weise vor sich, dass beim Zusammenbringen beider Lösungen von 1,15 gr Thiophosgen in 10 gr reinem Benzol mit 3,87 gr Furfurylamin, ebenfalls in ca. 40 gr reinem Benzol gelöst, sich wohl salzsaures Furfurylamin abschied, was abfiltrirt wurde.

Die Benzollösung war dann gelbroth gefärbt, liess aber beim Verdunsten kaum noch ein anderes Salz als eine Spur salzsauren Furfurylamins fallen; hingegen konnte ein Senfölgeruch deutlich wahrgenommen werden.

Zur Darstellung des Difurfurylthioharnstoffes wurden daher 3 gr Furfurylamin in ca 25 gr absolutem Alcohol gelöst und mit 10 gr Schwefelkohlenstoff versetzt, sodann diese Lösung am gut wirkenden Rückflusskühler unter Zugabe von ca. 0,5 gr Aetzkali während 2 Stunden im Sieden erhalten. Nach dem Verdampfen des Alcohols und des Schwefelkohlenstoffes wurden die zurückbleibenden gelben Krystalle aus Benzol mehrmals umkrystallisirt und bildeten kurze Prismen, welche bei 92° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alcohol, in warmem Benzol, sind unlöslich in Aether. In heissem Wasser schmelzen sie und lösen sich dann etwas auf, sind aber unlöslich in kaltem Wasser.

Das Resultat der Analyse war:

I.

0,203 gr Substanz gaben 0,4198 gr CO_2 und 0,0968 gr H_2O.

II.

0,1774 gr Substanz gab bei 761,5 mm Druck und 14,5° t = 18 ccm N.

III.

0,176 gr Substanz gab 0,192 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:		
$C_{11}H_{12}N_2SO_2$		I	II	III
C = 132 =	55,93	56,39	—	—
H = 12 =	5,08	5,298	—	—
N = 28 =	11,86	—	11,97	—
S = 32 =	13,56	—	—	13,73
O = 32 =	13,57	—	—	—
236	100			

Difurfurylharnstoff.

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_4H_3O \cdot CH_2 \\ NH \cdot C_4H_3O \cdot CH_2. \end{cases}$$

Die Bildung dieses Körpers erfolgte leicht nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{CO\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}}_{115} + \underbrace{4\,NH_2 \cdot C_4H_3O \cdot CH_2}_{388} =$$

$$CO\begin{cases} NH \cdot C_4H_3O \cdot CH_2 \\ NH \cdot C_4H_3O \cdot CH_2 \end{cases} + 2\,C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2,\ HCl$$

$$\underbrace{\qquad\qquad}_{220.}$$

Es wurden 5 gr einer 20% Toluollösung von Phosgen mit einer Lösung von 4 gr Furfurylamin in ca. 40 gr Benzol gemischt und auf der Saugpumpe der Niederschlag, bestehend aus salzsaurem Furfurylamin zugleich mit dem Difurfurylharnstoff von der Benzolflüssigkeit getrennt, dann mit viel kaltem Wasser ausgewaschen, welches alles Furfurylaminsalz in Lösung brachte und entfernte. Der rein weisse Niederschlag wurde getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt. Er bildet farblose, seidenglänzende, lange, spiessförmige Nadeln vom Schmelzpunkt 139°, welche sich schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, leicht in Alcohol und Aether, Chloroform, schwer in kaltem, leicht in heissem Benzol lösen:

Die Analyse ergab:

I.

0,2121 gr Substanz gaben 0,4658 gr CO_2 und 0,1089 gr H_2O.

II.

0,1305 gr Substanz gab bei 756 mm Druck und 17° t = 14,8 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{11}H_{12}N_2O_3$		I	II
C = 132 =	60	59,89	—
H = 12 =	5,45	5,7	—
N = 28 =	12,72	—	13,13
O = 48 =	21,83	—	—
220	100		

W. Markwald[1]) hat denselben Körper dargestellt und als s Difurylharnstoff beschrieben. Seine Angaben kann ich nicht bestätigen, da der Körper nicht perlmutterglänzende Blättchen, sondern deutliche Nadeln bildet. Die Löslichkeit ist ebenfalls eine ganz andere als angegeben; so z. B. löst er sich leicht schon in kaltem Alcohol, Aether und Chloroform. Der Schmelzpunkt ist nach meinen Untersuchungen nicht 128° sondern 139°.

Versuche zur Darstellung des Furfurylsenföls.

$C_4 H_3 O \cdot CH_2 \cdot N = CS$.

Die leichte Bildung des Furfurylsenföls wurde bei der Darstellung des Furfurylaminsalzes der Furfuryldithiocarbamidsäure sowohl, wie bei der des Difurfurylthioharnstoffes beobachtet und legte den Wunsch zur Darstellung des Senföles selbst nahe. Sind jedoch die Furanderivate im Allgemeinen durch leichte Zersetzlichkeit ausgezeichnet, so ist es das in Rede stehende Präparat ganz im Besonderen und trotz grosser Mühe, vieler Zeit und vielem Material, welche ich diesem Präparat gewidmet habe, war es mir doch nicht möglich, ein solches Senföl in reinem Zustande zu erhalten.

Das Furfurylsenföl entsteht bei den nachfolgenden Operationen verhältnissmässig leicht und macht sich durch den ausserordentlich penetranten, zu Thränen reizenden Geruch nach Merrettig, bezw. frisch geschnittener Zwiebel bemerkbar. Beim Abdampfen seiner klaren, ätherischen Lösung oder der in Chloroform verliert es in dem Grade an Geruch, als es concentrirter wird. Aus dem Siedekölbchen war es nicht destillirbar, auch nicht im Vacuum, da es schon bei der Temperatur des siedenden Chloroforms verharzte bezw. sich umsetzte in Difurfurylthioharnstoff, als statt Chloroform Aether als Lösungsmittel angewandt wurde.

Die Bildung von Difurfurylthioharnstoff aus dem durch seinen Geruch gekennzeichneten Furfurylsenföl kann ich

[1]) W. Markwald, B. XXIII p. 3207.

mir nur durch die Anwesenheit von einer geringen Menge Wasser erklären, die dem Aether beigemengt gewesen wäre, so dass unter Entweichung von Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd sich Furfurylamin zurückgebildet haben könnte, das mit weiterem Senföl reagirt hätte, wenn nicht anders Furfurylamin im Ueberschuss vorhanden war.

1) $C_4H_3O \cdot CH \cdot NCS + 2H_2O = C_4H_3O \cdot CH_2NH_2 + CO_2 + SH_2$.

2) $C_4H_3O \cdot CH_2NH_2 + C_4H_3O \cdot CH_2NCS =$

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_4H_3O \cdot CH_2 \\ NH \cdot C_4H_3O \cdot CH_2. \end{cases}$$

Zur Gewinnung des Furfurylsenföls liess ich erst Thiophosgen auf Furfurylamin einwirken.

$$CS\begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\Big\rangle N \cdot C_4H_3O \cdot CH_2 = CS{:}N \cdot C_4H_3O \cdot CH_2 + 2HCl \cdot$$

$$115\ 2HCl + 2C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2 = 2C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl$$

194.

a) Es wurden daher 11,5 gr Thiophosgen mit 29,1 gr Furfurylamin, je in der 10fachen Menge Chloroform gelöst und unter starker Abkühlung in Eiswasser, da starke Erwärmung eintrat, zusammengegeben. Das abgeschiedene Salz wurde durch Filtriren von der rothbraun gefärbten Chloroformlösung getrennt und durch Lösen in kaltem Wasser, Trennen vom noch darin suspendirt gewesenen Chloroform, dann Zerlegen mit Kalilauge und Ausschütteln mit Aether, als Furfurylamin zurückgewonnen. Hierbei tritt sehr leicht Isonitrilbildung ein, erkennbar am Geruch, da alles Chloroform nicht leicht zu entfernen ist und die zurückbleibenden Spuren von Chloroform schon jene characteristische Reaction auf primäre Amine veranlassen. Dadurch, dass sich das ausgeschiedene reinweisse Salz sehr leicht in kaltem Wasser und ohne Rückstand löste, war es als salzsaures Furfurylamin characterisirt und durfte angenommen werden, dass sich ausserdem nur noch Furfurylsenföl gebildet hatte. Aus dem Filtrat von Senföl in Chloroform wurde auf dem Wasserbade das Chloroform

abdestillirt, wobei sich die rothbraune Flüssigkeit bald stark bräunte und endlich ganz zu einer theerartigen Masse bezw. festen Kohle verwandelte, ohne Senföl übergehen zu lassen.

b) Eine gleiche Darstellungsmenge wurde versucht im Vacuum einzudampfen, nachdem vorher das Chloroform unter Anwendung des Gebläses, also bei Verdunstungskälte zum grossen Theil verjagt worden war. Das Resultat war jedoch das gleiche, negative.

c) Eine dritte Menge wurde, um mit weniger Furfurylamin arbeiten zu können, in der Weise hergerichtet, dass in einem Rundkolben auf eine Lösung von 9,7 gr Furfurylamin in der ca. 10fachen Menge Chloroform eine Lösung von 11,2 gr Aetzkali in 112 gr Wasser geschichtet wurde. Durch einen Glastrichter mit langem Rohr wurden nunmehr tropfenweise 11,5 gr Thiophosgen in 115 gr Chloroform gelöst, zugegeben und, wenn nöthig, durch gelindes Umschwenken das ausgeschiedene salzsaure Furfurylamin durch die Kalilauge zu freier Base zurückgebildet, welche dann weiter mit Thiophosgen in Reaction trat. Nach dem Abheben der Kalilauge wurde die Lösung des nunmehr gebildeten Senföls in Chloroform der freiwilligen Verdunstung ausgesetzt und über den resultirenden, theerähnlichen Rückstand strömender Wasserdampf geleitet. Es destillirte wohl eine penetrante, nach Senföl riechende milchige Flüssigkeit über, die dann mit Aether ausgeschüttelt wurde, aber nachdem der letztere über Chlorcalcium getrocknet war, nach dem Verdampfen kaum 1 gr Ausbeute an Senföl gab, das beim Versuch der Destillation im Vacuum sich wiederum zersetzte.

d) Die Wiederholung des Versuches, wie sub. a angegeben, nur mit dem Unterschiede, dass an Stelle von Chloroform Aether angewendet wurde, lieferte, nachdem der Aether verdunstet war, an Stelle eines erwarteten braunen Oels eine braune Kruste mit darin befindlichen weissgelben, nadelförmigen Krystallen.

Dieser Rückstand wurde in Benzol gelöst und diese concentrirte Lösung bei Seite gestellt; die hieraus erhaltenen gelben Krystalle wurden mehrmals aus Benzol umkrystallisirt. Sie schmolzen zwischen 88—91°.

Eine vorläufige Analyse gab folgende Resultate:

C = 56,52 %, H = 5,3 %,
N = 11,91 %, S = 13,62 %.

während für Furfurylsenföl berechnet sind:

C = 51,8 %, H = 3,6 %,
N = 10,07 %, S = 23,02 %.

Die Identität der Krystalle mit dem Difurfurylthioharnstoff war somit erwiesen.

Obgleich ich die Beobachtung gemacht hatte, dass das erhaltene Senföl, erkennbar an seinem penetranten Geruch, durch die Hitze von ca. 60–80° schon zerstört wurde, und das deshalb nicht zu isoliren war, so glaubte ich doch, meine Versuche zur Gewinnung eines solchen fortsetzen zu müssen, besonders weil auch die Möglichkeit nahe lag, dass etwa überschüssiges oder zurückgehaltenes Thiophosgen eine solche Zersetzung herbeiführte, wenn nicht überschüssiges Furfurylamin mit schon gebildetem Furfurylsenföl sich zu Difurfurylharnstoff umsetzte. Ich nahm daher das Furfurylaminsalz der Furfuryldithiocarbamidsäure, welches in reinem Zustande sehr leicht dargestellt werden konnte.

27 gr dieses Salzes wurden mit 27,9 gr Quecksilberbichlorid, welches letztere in genügender Menge Wasser gelöst war, in einem Kolben zusammengegeben und durch diese Flüssigkeit überhitzter Wasserdampf geleitet, welcher sich in einem Kühler sammt dem mit übergerissenen Senföle in der Vorlage verdichtete. Die Destillation wurde unterbrochen, als das Destillat klar ablief und nicht mehr nach Senföl roch. Letzteres wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser über Chlorcalcium getrocknet, verdunstet und der allerdings nur sehr geringe Rückstand zu destilliren versucht. Auch hierbei trat Zersetzung ein.

Eine etwas bessere Ausbeute erhielt ich, als ich 27 gr Furfurylaminsalz der Furfuryldithiocarbamidsäure erst in Alcohol löste und zu dieser Lösung eine concentrirte wässrige Lösung von 28 gr Quecksilberbichlorid hinzufügte. Sofort schied sich ein gelblichweisser, dann in Folge von Schwefelquecksilberbildung braunschwarzer Niederschlag aus, der durch den überhitzten Wasserdampf zersetzt wurde,

Das hierbei erhaltene Senföl konnte in Folge seines Alcoholgehaltes jedoch nicht als rein betrachtet werden, da der Alcohol mit den Wasserdämpfen übergeht, dann vom Aether aufgenommen wird und ausser durch Destillation, wobei aber auch das Senföl zerfällt, nicht entfernt werden kann.

Der chemische Vorgang hierbei wird ausgedrückt durch:

a) $2\,CS\begin{cases}SH\cdot NH_2\cdot C_4H_3O\cdot CH_2\\NH\cdot C_4H_3O\cdot CH_2\end{cases} + HgCl_2 =$

$$\left[CS\begin{cases}S\\NH\cdot C_4H_3O\cdot CH_2\end{cases}\right]_2Hg + 2\,C_4H_3O\cdot CH_2\cdot NH_2, HCl.$$

b) $$\left[CS\begin{cases}S\\NH\cdot C_4H_3O\cdot CH_2\end{cases}\right]_2Hg =$$

$$2\,C_4H_3O\cdot CH_2\cdot N:CS + HgS + H_2S.$$

Statt des Quecksilberbichlorids angewandtes Bleioxyd gab ebensowenig bessere Ausbeute und mussten nunmehr die auf Isolirung eines reinen Furfurylsenföls gerichteten Arbeiten unterbrochen werden.

Es zeigt das Furfurylamin in diesem Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Benzylamin; das Senföl des letzteren[1]) ist ebenfalls sehr schwer darzustellen und nur in minimaler Ausbeute gewonnen worden.

Methylenfurfurylamin.

$$CH_2:N\cdot C_4H_3O\cdot CH_2.$$

Bringt man Furfurylamin mit Formaldehyd, von dem ich eine 40% Lösung anwandte, in wechselnden Mengen zusammen, so zwar, dass auf 1 Theil Furfurylamin das zehnfache und mehr der Formaldehydlösung gegeben werden, so entsteht unter Erwärmen ein sich in der Flüssigkeit bald trennendes dickes Oel von weisslichgelber Farbe, welches in viel Wasser gegossen schmierig wird und ganz den Eindruck eines fetten Oeles macht. Es löst sich in Aether, und konnte nach dem Abdunsten desselben destillirt werden. Es siedet zwischen 225 und 240°; bei 260° tritt

[1]) Hofmann, B. I p. 201.

starke Bräunung ein unter Ausstossung weisser, stechend riechender Dämpfe.

Das Destillat ist ein hellgelbes, sehr dickes Oel von eigenthümlichem Geruche. Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse bestätigt. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$HCHO + H_2N \cdot C_4H_3O \cdot CH_2 = CH_2 : N \cdot C_4H_3O.CH_2 + H_2O.$$

I.

0.43 gr Substanz gab 1,0412 gr CO_2 und 0,253 gr H_2O.

II.

0,2218 gr Substanz gab bei 20° und einem Drucke von 762,5 mm = 24,8 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
C_6H_7NO		I	II
C = 72	66,05	66,03	—
H = 7	= 6,42	6,53	—
N = 14	= 12,84	—	12,89
O 16	14,68	—	—
109	100		

Einwirkung von Jodmethyl und Jodaethyl auf Furfurylamin.

Bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Furfurylamin entstehen der Reihe nach jodwasserstoffsaures Methylfurfurylamin $C_4H_3OCH_2NH \cdot CH_3$, HJ, jodwasserstoffsaures Dimethylfurfurylamin $C_4H_3OCH_2N[CH_3]_2$, HJ und Trimethylfurfurylammoniumjodid $C_4H_3OCH_2N[CH_3]_3J$.

Es wurden Furfurylamin mit der sechsfachen Menge Jodmethyl und der vierfachen Methylalcohol im Einschlussrohr auf dem Wasserbade während vier Stunden bei der Temperatur kochenden Wassers erhalten. Die nunmehr braun gefärbte Lösung wurde abgedampft, im Scheidetrichter mit der entsprechenden Menge Aetzkali, nur in wenig Wasser gelöst, behandelt und die betäubend riechenden freien Basen mit Aether ausgeschüttelt.

Der Aether nahm sowohl die secundäre als tertiäre Base auf, während das Trimethylfurfurylammoniumjodid

als weisses Salz neben ausgeschiedenem Jodkalium und einer schwarzbraunen Flüssigkeit zurück blieb. Die ätherische Lösung wurde abgedunstet, nachdem sie vorher über Aetzkali getrocknet worden war und der Rückstand mit der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid versetzt. Es trat hierauf starke Erwärmung ein und die Flüssigkeit, aus dem Fractionskölbchen destillirt, gab erst einen Vorlauf von Essigsäure, dann ein bei 176° siedendes, fast farbloses, jedoch nur in geringer Menge erhaltenes Dimethylfurfurylamin, sowie das bei 276° siedende Acetylmethylfurfurylamin.

Die quaternäre Base, welche sich von dem mit ausgeschiedenen Jodkalium nur sehr schwer trennen lässt, wurde nicht weiter verarbeitet. Menotti Zenoni beschreibt sie (B. d. ch. Ges. XXV p. 766) als weisses bei 118—120° schmelzendes Pulver.

Die tertiäre Base entstand stets nur in so geringer Menge, dass ein Vorrath davon nicht gesammelt werden konnte, auch entsteht, je nach der Concentration der Lösungen von Methyljodid und Furfurylamin und der Dauer der Einwirkung ganz willkürlich bald die secundäre Base, bald und meistens das quaternäre Salz.

Das Acetylmethylfurfurylamin,

$C_4 H_3 OCH_2 NCH_3 [COCH_3]$,

ist ein gelbes, dickliches Oel, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist, Aether Chloroform und Benzol, bei 276° siedend.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_8 H_{11} NO_2$	I	II
C = 96 = 62,47	62,2	—
H = 11 = 7,18	7,7	—
N = 14 = 9,15	—	9,34
O = 32 = 20,91	—	—
153 100		

I.

0,1368 gr Substanz gaben 0,312 gr CO_2 und 0,0952 gr H_2O.

II.

0,23 gr Substanz gab 18,3 ccm N bei 763 mm Druck und 16° t.

In ganz analoger Weise, durch Einwirkung von Aethyljodid auf Furfurylamin in alcoholischer Lösung wurden dargestellt:

Diaethylfurfurylamin,

$C_4 H_3 O C H_2 N [C_2 H_5]_2$,

eine farblose, bei 178° siedende, schwer bewegliche und stark basisch riechende Flüssigkeit und

Acetylaethylfurfurylamin,

$C_4 H_3 O \cdot CH_2 \cdot N [C_2 H_5] [COCH_3]$,

eine gelbe, dicke, bei 263° siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alcohol, Aether, Chloroform und Benzol.

I.

0,1713 gr Substanz gaben 0,4046 gr CO_2 und 0,125 gr $H_2 O$.

II.

0,184 gr Substanz gab bei 758 mm Druck und 18,5 t 13,3 ccm N.

Berechnet für:			Gefunden:	
	$C_9 H_{13} NO_2$		I	II
C =	108	64,67	64,41	—
H =	13	= 7,78	8,1	—
N =	14	= 8,38	—	8,15
O =	32	= 19,17	—	—
	167	100		

Benzylfurfurylamin.

$$NH \begin{cases} C_4 H_3 O \cdot CH_2 \\ C_6 H_5 CH_2. \end{cases}$$

Um die Einführung der Benzylgruppe in das Furfurylamin zu ermöglichen, wurden sowohl das Acetylfurfurylamin einerseits, als auch das reine Furfurylamin mit Benzylchlorid im berechneten Verhältniss im Rohr eingeschmolzen und auf die Temperatur von 150° erhitzt.

Während jedoch das acetylirte Furfurylamin keinen fassbaren Körper gab, sondern sich vollständig zersetzte, wurde beobachtet, dass das reine Furfurylamin mit dem Benzylchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Stehen sich zu salzsaurem Benzylfurfurylamin umsetzt.

Theoretisch wurde die Bildung nach folgenden Gleichungen erwartet.

1) $C_4H_3O \cdot CH_2NH \cdot COCH_3 + C_6H_5CH_2Cl$

$$C_4H_3OCH_2N \begin{matrix} COCH_3 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} + HCl.$$

2) $2\,\underbrace{C_4H_3OCH_2NH_2}_{194} + \underbrace{C_6H_5CH_2Cl}_{126{,}5}$

$$C_4H_3OCH_2N \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ H \end{matrix} + C_4H_3OCH_2NH_2, HCl.$$

187.

Eine dritte Reaction, nach welcher ein Dibenzylfurfurylamin entstehen würde, konnte nicht beobachtet werden:

$$3\,C_4H_3O \cdot CH_2NH_2 + 2\,C_6H_5CH_2Cl$$

$$N \begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \\ C_4H_3OCH_2 \end{matrix} + 2\,C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl.$$

19.4 gr Furfurylamin wurden zusammen mit 12,65 gr Benzylchlorid im Rohr eingeschmolzen und sich selbst überlassen. Während einer Viertelstunde blieb die Flüssigkeit unverändert, dann trat allmählig sich steigernde Reactionswärme ein und der Röhreninhalt wurde zu einer bräunlichgelben, festen Salzmasse. Nachdem nach Eintritt dieser Reaction das Rohr noch 1 bis 2 Stunden der Temperatur kochenden Wassers ausgesetzt blieb, wurde dessen Inhalt in Wasser gelöst, welchem ca. 5 gr Salzsäure zugesetzt war, um so sicher zu sein, dass alle Basen als salzsaure Salze in Lösung gingen. Die trübe Lösung mit einem sich zu Boden setzenden braunen Oel wurde im Scheidetrichter gesammelt und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt, wobei sich die Lösung klärte und das braun-

gelbe Oel, vom Aether aufgenommen, sich beim Abdunsten desselben als eine nicht in Reaction getretene Menge von ca. 5 gr Benzylchlorid und Harz erwies. Die vom Benzylchlorid befreite Flüssigkeit wurde wieder mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt.

Der nunmehr die freien Basen enthaltende Aether wurde 12 Stunden lang über Aetzkali gut getrocknet und dann abdestillirt. Nach Vertreibung des Aethers destillirte bei 140 - 150° reines Furfurylamin, dann stieg das Thermometer langsam bis 170°, immer noch tropfenweise Furfurylamin übergehen lassend. Von da ab fing das Thermometer an rasch auf 276° und gradatim bis 283° zu steigen, welche letztere Temperatur als die Siedetemperatur reinen Monobenzylfurfurylamins gelten darf. Das Destillat war bei dieser Temperatur ein hellgelbes, dickflüssiges Oel, stark nach Ammoniak riechend. Ueber 300—340° erhitzt, entstand im Kolbenrückstand eine schwarze, blasige Kohle.

Dieses gelbe Destillat zwischen 276 und 286° wurde analysirt und gab wohl die annähernde Uebereinstimmung mit dem erwarteten Benzylfurfurylamin, indessen konnten Differenzen von 1—2, 5% im C und N-gehalt gegen die Theorie die Base nicht als absolut rein betrachten lassen.

Zur Darstellung der reinen freien Base wurde daher später so verfahren, dass hieraus das Oxalat hergestellt wurde, welches sich als derjenige Körper erwies, der in völliger Reinheit am leichtesten erhalten werden konnte. Das Oxalat wurde dann in Wasser gelöst, mit Natronlauge zersetzt und die Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt, der Aether über Aetzkali getrocknet, abdestillirt und das Amin noch eine Weile im Wasserbad stehen gelassen, um etwa trotz des Trocknens über Aetzkali noch anwesendes Wasser zu verjagen und zum Schluss in den Exsiccator gebracht.

Das so gewonnene Benzylfurfurylamin roch nicht mehr nach Ammoniak, sondern hatte den bekannten, stark basischen Geruch der Amine. Seine Analyse gab folgende Resultate:

I.

0,1590 gr Substanz gaben 0,4481 gr CO_2 und 0,1019 gr H_2O.

II.

0,2916 gr Substanz gab bei 17° C. und 758 mm Barometerdruck — 19,1 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12}H_{13}NO$		I	II
C = 144 = 77		76,86	—
H = 13 = 6,96		7,12	—
N = 14 = 7,48		—	7,61
O = 16 = 8,56		—	—
187	100		

Es ist nothwendig, bei der Darstellung des Benzylfurfurylamins darauf zu achten, dass möglichst alles Benzylchlorid, welches nicht in Reaction getreten ist, entfernt wird, da es sonst schwer ist, ein reines Präparat zu erhalten, insofern, als bei Temperaturen über 160° das Benzylchlorid weiter zersetzend auf Furfurylamin und Benzylfurfurylamin einwirkt. So entstand bei früheren Versuchen, bei denen diesem Umstande nicht Rechnung getragen wurde, bei ca. 250° starke Verharzung, sowie ein starker Ammoniakgeruch und es schieden sich im Destillationskölbchen weisse Tropfen aus, die in die Vorlage übergingen und als Wasser erkannt wurden.

Das Benzylfurfurylamin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol, Aether, Benzol und Ligroin; es hat stark basischen Geruch und gelbliche Farbe, dürfte aber in ganz reinem Zustande farblos sein.

Oxalsaures Benzylfurfurylamin.

$$[C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5CH_2]_2, \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH. \end{matrix}$$

Beim Zusammengeben von 3,75 gr Benzylfurfurylamin mit 1 gr Oxalsäure, beiderseits in Alcohol gelöst, entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren, theils aus Alcohol, theils aus Wasser gereinigt wurde und schwere, weisse, blättrige Krystalle bildet, die bei 240° schmelzen, in kaltem Wasser schwer, leichter in warmem Wasser und warmem Alcohol löslich sind und sich in Benzol und in Aether nicht lösen.

I.

0,112 gr Substanz gaben 0,2768 gr CO_2 und 0,063 gr H_2O.

II.

0,26 gr Substanz gab bei 758 mm Druck und 16° t = 13,4 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{26} H_{28} N_2 O_6$		I	II
C = 312	= 67,24	67,40	—
H = 28	= 6,035	6,25	—
N = 28	= 6,035	—	6,01
O = 96	= 20,69	—	—
464	100		

Salzsaures Benzylfurfurylamin.

$C_4 H_3 OCH_2 NH \cdot C_6 H_5 CH_2$, HCl.

Dieses Salz wird bei verschiedenen Operationen, wie z. B. bei der Darstellung des nachstehend beschriebenen Benzoylbenzylfurfurylamin durch Fällung von Benzylfurfurylamin mit Benzoylchlorid in ätherischer Lösung gewonnen. Es entsteht durch Einleiten trockener, gasförmiger Salzsäure in die wasserfreie, ätherische Lösung von Benzylfurfurylamin als weisser, amorpher Niederschlag, welcher durch Nachwaschen mit Aether gereinigt wurde. Das Salz schmilzt bei 222° unter Braunfärbung und löst sich leicht in Wasser, Alcohol, nicht in Aether, Benzol, Ligroin.

Die Analyse bestätigte seine Identität:

I.

0,1521 gr Substanz gaben 0,3623 gr CO_2 und 0,0899 gr H_2O.

II.

0,1362 gr Substanz gab 7,5 ccm N bei 758,5 mm Druck und 14° t.

Berechnet:		Gefunden:	
$C_{12} H_{14} NO Cl$		I	II
C = 144	= 64,43	64,96	—
H = 14	= 6,27	6,56	—
N = 14	= 6,27	—	6,48
O = 16	= 7,15	—	—
Cl = 35,5	= 15,88	—	—
223,5	100		

Salpetersaures Benzylfurfurylamin.

$[C_4 H_3 O \cdot CH_2 NH \cdot C_6 H_5 CH_2]$, $H NO_3$.

Die berechnete Menge Benzylfurfurylamin und reine Salpetersäure, jedes für sich in wenig Alcohol gelöst, zusammengegeben, gab eine klare Flüssigkeit, welche auf Zusatz von viel Aether ein weisses, sehr voluminöses Salz fallen liess. Durch Abfiltriren und Wiederauflösen in wenig Alcohol und Zufügen von soviel Aether, dass eben eine Trübung entsteht, wurden nach längerem Stehen prachtvolle seidenglänzende, äusserst leichte Nadeln, erhalten. Dieselben sind in Wasser und Alcohol sehr leicht, in Aether nicht löslich und schmelzen bei 135°.

I.

0,1835 gr Substanz gaben 0,3901 gr CO_2 und 0,0969 gr $H_2 O$.

II.

0,1931 gr Substanz gab 18,4 ccm N bei 13° t und 757 mm Barometerdruck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{12} H_{14} N_2 O_4$		I	II
C = 144 =	57,6	57,97	—
H = 14 =	5,6	5,86	–
N = 28 =	11,2	—	11,24
O = 64 =	25,6	—	—
250	100		

Schwefelsaures Benzylfurfurylamin.

$[C_4 H_3 O \cdot CH_2 NH \cdot C_6 H_5 CH_2]_2$, $H_2 SO_4$.

Das Sulfat entsteht nicht leicht. Gibt man zu einer kalten, alcoholischen Lösung von Benzylfurfurylamin die berechnete Menge Schwefelsäure in abgekühltem Alcohol gelöst, so entsteht eine dickliche Flüssigkeit von gelbbrauner Farbe. — Verdünnt man diese Flüssigkeit mit viel Aether, so scheidet sich ein dickes, rothbraunes Oel ab und nach mehrtägigem Stehen bildet sich hieraus eine braune Krystallmasse, die wiederum in wenig absoluten Alcohol gelöst und mit viel Aether versetzt wird. Nunmehr erst scheiden sich äusserst voluminöse Flocken von schwefelsaurem Benzylfurfurylamin ab, die nach mehr-

maligem Lösen in Alcohol und Fällen mit Aether rein erhalten werden können.

Sie bilden ausserordentlich leichte, seidenglänzende, farblose, kurze Nädelchen, welche bei 98° schmelzen und in Wasser, Alcohol sehr leicht, nicht in Aether oder in Benzol löslich sind.

Der Identitätsnachweis wurde durch eine Analyse auf den S-gehalt erbracht.

0,2082 gr Substanz gab 0,1038 gr $BaSO_4$.

	Berechnet für: $C_{24}H_{28}N_2SO_6$		Gefunden:
C	288	61,02	—
H	28	5,93	—
N	28	5,93	—
S	32	6,78	6,84
O	96	20,34	—
	472	100	

Ein kohlensaures und ein essigsaures Salz konnten nicht erhalten werden, ebensowenig ein Platindoppelsalz. Beim Zusammengeben der Lösung von Platinchlorid in starker Salzsäure mit dem Benzylfurfurylamin entstand wohl ein Niederschlag, der indessen schmierig, ölig, von schmutzig brauner Farbe war. Er löste sich in Alcohol, hinterliess aber nach dem Verdunsten desselben kein fassbares Salz.

Acetylbenzylfurfurylamin.

$$C_4H_3OCH_2N\begin{matrix}COCH_3\\C_6H_5CH_2.\end{matrix}$$

Beim Vermischen von Benzylfurfurylamin mit Essigsäureanhydrid im berechneten Verhältniss tritt starke Erwärmung ein unter Bildung des Acetylderivates des Benzylfurfurylamin.

$$\underbrace{C_4H_3OCH_2N\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\H\end{matrix}}_{187} + \underbrace{\begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}>O}_{102} =$$

$$\underbrace{C_4H_3OCH_2N\begin{matrix}C_6H_5CH_2\\COCH_3\end{matrix}}_{229} + \underbrace{CH_3COOH}_{60}$$

Das Reactionsproduct wurde aus dem Kölbchen destillirt. Nachdem die überschüssige Essigsäure abdestillirt war, stieg das Thermometer rasch auf die Temperatur von mehr als 360° und musste das Präparat daher ohne Thermometer weiter erhitzt werden. Als Rückstand blieb im Kölbchen eine ziemlich grosse Menge schwarzer Kohle.

Das Präparat ist ein sehr dickes Oel, nicht in Wasser, leicht in Alcohol und in Aether löslich.

Die Analyse des mittleren Theiles des Destillats ergab folgende Resultate:

I.

0.3428 gr Substanz gaben 0.9174 gr CO_2 und 0.2145 gr H_2O.

II.

0.1475 gr Substanz gab bei 765 mm Druck und 16° = 8,3 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14} H_{15} NO_2$	I	II
C = 168 = 73,36	72,98	—
H = 15 = 6,55	6,59	—
N = 14 = 6,11	—	6,62
O = 32 = 13,98	—	—
229 100		

Benzoylbenzylfurfurylamin.

$$C_4 H_3 OCH_2 N \begin{matrix} C_6 H_5 CH_2 \\ CO \cdot C_6 H_5. \end{matrix}$$

Mischt man die Lösungen von 2 Molecülen Benzylfurfurylamin in trocknem Aether und 1 Molecül Benzylchlorid ebenfalls in trocknem Aether, so fällt salzsaures Benzylfurfurylamin, während sich Benzoylbenzylfurfurylamin in der ätherischen Lösung befindet.

$$2\, C_4 H_3 OCH_2 NH \cdot CH_2 C_6 H_5 + C_6 H_5 CO Cl = C_4 H_3 O \cdot CH_2 N \begin{matrix} CH_2 C_6 H_5 \\ + \\ COC_6 H_5 \end{matrix} C_4 H_3 OCH_2 NH \cdot CH_2 C_6 H_5, H Cl.$$

Das salzsaure Salz wurde abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und durch die Analyse seine Identität bestätigt.

Die ätherische Lösung wurde abgedunstet, der Rückstand, aus braunen Nadeln bestehend, wieder mit Alcohol aufgenommen und mit viel Wasser ein weisser Niederschlag ausgefällt, dieser an der Luft getrocknet und aus heissem Ligroin umkrystallisirt. Schöne spitze, sternförmig gruppirte, äusserst leichte, seidenglänzende Nadeln, leicht löslich in Alcohol, Aether, essigsaurem Aethyl, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton, Benzol, weniger leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Ligroin, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 82°.

I.

0,2051 gr Substanz gaben 0,5931 gr CO_2 und 0,1134 gr H_2O.

II.

0,2798 gr Substanz gab bei 756 mm Druck und 19° t = 12,8 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{19} H_{17} NO_2$		I	II
C = 228 =	78,35	78,62	—
H = 17 =	5,84	6,14	—
N = 14 =	4,81	—	5,21
O = 32 =	10,99	—	—
291	100		

Phenylacetylbenzylfurfurylamin.

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_3 OCH_2 \\ C_6 H_5 CH_2 CO \end{matrix}\right\rangle N \cdot CH_2 \cdot C_6 H_5.$$

Beim Zusammengeben der berechneten Mengen Phenylacetylchlorid und Benzylfurfurylamin, beiderseits in absolutem Alcohol gelöst und abwechselnd mit der nöthigen Menge concentrirter Natronlauge, welche letztere tropfenweise zugefügt wird, scheidet sich ein weisses Salz, Chlornatrium, aus, welches abfiltrirt wird. Die Bildung geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underset{186}{\underbrace{\begin{matrix}C_4H_3OCH_2\\ C_6H_5CH_2\end{matrix}}}NH + \underset{154{,}5}{\underbrace{C_6H_5CH_2COCl}} + \underset{40}{\underbrace{NaOH}} =$$

$$N\begin{matrix}CH_2C_4H_3O\\ CH_2C_6H_5\\ COCH_2C_6H_5\end{matrix} + NaCl + H_2O$$

305.

Das Filtrat, das tertiäre Amin enthaltend, wird abgedampft und zur Verjagung des Wassers kurze Zeit auf dem Wasserbade stehen gelassen, dann mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen desselben über frisch geglühtem Kaliumcarbonat und Abdestilliren der Fraction unterworfen.

Dasselbe Präparat wird erhalten durch Zusammengeben von zwei Molecülen Benzylfurfurylamin zu einem Molecül Phenylacetylchlorid, beiderseits in wasserfreiem Aether gelöst. Der Vorgang hierbei ist der durch die nachstehende Gleichung gegebene:

$$2\ \underset{2\times187=374}{\underbrace{\begin{matrix}C_4H_3OCH_2\\ C_6H_5CH_2\end{matrix}}}NH + \underset{154{,}5}{\underbrace{C_6H_5CH_2COCl}} =$$

$$\underset{305}{\underbrace{\begin{matrix}C_4H_3OCH_2\\ C_6H_5CH_2\\ C_6H_5CH_2CO\end{matrix}}}N + \underset{223{,}5.}{\underbrace{\begin{matrix}C_4H_3OCH_2\\ C_6H_5CH_2\end{matrix}}}NH,HCl$$

Die ätherische Lösung wird vom salzsaurem Benzylfurfurylamin abfiltrirt und abgedunstet und das zurückbleibende Oel fractionirt destillirt. Es stellt dann eine gelbbraune Flüssigkeit, bei 178 182° siedend, dar, welche in Aether, Benzol, Chloroform, Alcohol leicht löslich, in Wasser unlöslich ist.

Die erstere Darstellungsweise ist vorzuziehen.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

I.

0,3122 gr Substanz gaben 0,8981 gr CO_2 und 0,1828 gr H_2O.

II.

0,1834 gr Substanz gaben 8,2 ccm N bei 17° C. und 756 mm Barometerdruck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{20}H_{19}NO_2$		I	II
C = 240 =	78,69	78,45	—
H = 19 =	6,23	6,5	—
N = 14 =	4,59	—	5,18
O = 32 =	10,49	—	—
305	100		

Phenylbenzylfurfurylharnstoff.

$$CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ N \begin{cases} CH_2 \cdot C_4H_3O \\ CH_2 \cdot C_6H_5. \end{cases} \end{cases}$$

Beim Vermischen gleicher molecularer Mengen von Benzylfurfurylamin und Phenylcyanat entsteht Selbsterwärmung. Nach dem Erkalten verdickt sich die Flüssigkeit und erstarrt allmählig zu einem weisslichen Krystallbrei, der beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol schöne, gelblichweisse, breite, sternförmig gruppirte Krystallnadeln bildet. Dieselben lösen sich nicht in Wasser; in heissem Wasser schmelzen sie zu braunen Oeltröpfchen zusammen; leicht hingegen sind sie löslich in Alcohol, sehr leicht in Aether. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 111°.

$$\underbrace{\begin{matrix} C_4H_3OCH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}}_{187} > NH + \underbrace{CON \cdot C_6H_5}_{119} = CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ N \begin{cases} CH_2C_4H_3O \\ \underbrace{CH_2C_6H_5.}_{306} \end{cases} \end{cases}$$

Die Analyse bestätigte den erwarteten Körper und zeigte folgende Resultate:

I.

0,1694 gr Substanz gab 0,4649 gr CO_2 und 0,0951 gr H_2O.

II.

0,1725 gr Substanz gab bei 758 mm Barometerdruck und 16° t = 13,7 ccm N.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_{19} H_{18} N_2 O_2$			I	II
C = 228	74,51		74,84	—
H = 18	5,88		6,23	—
N = 28	9,15		—	9,26
O = 32	10,46			
306	100			

Phenylbenzylfurfurylthioharnstoff.

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_6 H_5 \\ N \begin{cases} CH_2 \cdot C_4 H_3 O \\ CH_2 C_6 H_5. \end{cases} \end{cases}$$

Aehnlich, wie beim Phenylbenzylfurfurylharnstoff, so wurde eine Umlagerung zum Thioharnstoff erwartet, wenn, wie nachstehende Gleichung zeigt, statt des Phenylcyanat eine äquivalente Menge Phenylsenföl angewandt wird:

$$\underbrace{\begin{matrix} C_4 H_3 OCH_2 \\ C_6 H_5 CH_2 \end{matrix}}_{187} > NH + \underbrace{CS : N \cdot C_6 H_5}_{137} =$$

$$CS\begin{cases} NH \cdot C_6 H_5 \\ N \begin{cases} CH_2 \cdot C_4 H_3 O \\ CH_2 \cdot C_6 H_5 \end{cases} \end{cases}$$

Es wurden daher 1,37 gr Phenylsenföl zu 1,87 gr Benzylfurfurylamin gegeben. Es tritt Selbsterwärmung ein, das Gemisch verdickt sich allmählig und wird nach längerem Stehen trübe und erstarrt zu gelblichweissen Krystallen, die aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt werden.

Der Phenylbenzylfurfurylthioharnstoff bildet schöne, farblose lange Prismen, welche bei 82° schmelzen, und sehr schwer in Wasser, leicht in Alcohol, sehr leicht in Aether löslich sind.

Die Analyse zeigte die Uebereinstimmung mit der Theorie.

Es wurden gefunden:

I.

0,2415 gr Substanz gaben 0,6284 CO_2 und 0,1269 gr H_2O.

II.

0,1972 gr Substanz gab 14,5 ccm N bei 15° C und 755 mm Barometerdruck.

III.

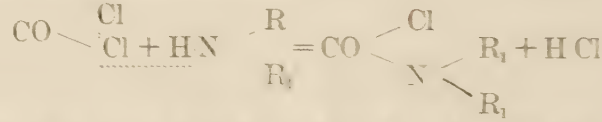
0,2296 gr Substanz gab 0,1685 gr $BaSO_4$.

Berechnet für:			Gefunden:		
$C_{19}H_{18}N_2OS$			I	II	III
C = 228 =	70,81		70,96	—	—
H = 18 =	5,59		5,96	—	—
N = 28 =	8,69		—	8,58	—
S = 32 =	9,94		—	—	10,07
O = 16 =	4,97		—	—	—
322	100				

Ueber die Einwirkung von Phosgen auf Acetylfurfurylamin.

Neue Synthese von Imidchloriden und Amidinen.

Lässt man in geeigneter Weise auf ein secundäres Amin Phosgen einwirken, so entsteht unter Salzsäure-Abspaltung ein Harnstoffchlorid:



Bis jetzt ist es jedoch noch nicht gelungen, ein Harnstoffchlorid darzustellen, welches als R_1 die Acetylgruppe enthält und es erschien mir besonders wichtig, dahinzielende Versuche mit dem Acetylderivat des Furfurylamin zu machen. — Ich schicke voraus, dass ein Harnstoffchlorid bezeichneter Art nicht zu fassen ist, sondern, dass sich ein Imidchlorid bildet, aus welchem leicht Amidine gewonnen werden können.

Erster Versuch.

14 gr reines Acetylfurfurylamin vom constanten Siedepunkt 268° wurden in 140 gr reinem Benzol gelöst und hierzu 25 gr einer 20 % Phosgenlösung in Toluol gegeben. Ohne dass eine merkliche Wärme auftrat, trübte sich die Flüssigkeit und schied ein bräunlichgelbes Oel ab, welches erst nach längerem Stehen zu krümlichgelben, harten Krystallen erstarrte. Hierbei bemerkte ich, dass die erstarrten Krystalle von dunkelbrauner Farbe waren und sich fest an die Glaswandung anlegten, während auf der hierüber gelagerten Schicht sich Krystalle von rein weisser

Farbe absetzten. Solche farblose Krystalle fielen immer wieder von Neuem aus, selbst wenn die Flüssigkeit nach längerem Stehen eben filtrirt worden war und veranlassten den Glauben, es seien diese ein von den braunen Krystallen verschiedener Körper. Beide Substanzen, die sich mechanisch leicht von einander trennen liessen, wurden jede für sich untersucht. Sie erwiesen sich als chlorhaltig, zerflossen an der Luft unter Exhalation von Salzsäure und zeigten sich in ihren Löslichkeitsverhältnissen und übrigen Eigenschaften als durchaus identisch mit einander. Durch Lösen in Wasser, Versetzen mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction, Ausschütteln des freigemachten Oeles mit Aether — das Schüttelwasser nimmt hierbei eine rothbraune Farbe an, enthielt aber nur eine sehr geringe Menge einer schwarzen Schmiere nach dem Verdunsten —, Abdunsten des Aethers und Destilliren des Rückstandes, wurden 7 gr. also genau die Hälfte der angewandten Menge Acetylfurfurylamin zurückgewonnen, welches am Siedepunkt 268°, sowie ausserdem noch durch eine Elementaranalyse als solches erkannt werden konnte.

Das Resultat der Analyse war:

I.

0,1669 gr Substanz gaben 0,3678 gr CO_2 und 0,1017 gr H_2O.

II.

0,1235 gr Substanz gab 10,3 ccm N bei 754 mm Druck und 16° C.

Demgemäss wurden gefunden:

C = 60,1 %
H 6,77 %
N 9,68 %

während in dem Acetylfurfurylamin $C_7H_9NO_2$ enthalten sind:

C = 60,43 %
H = 6,47 %
N = 10,07 %.

Es war somit die Reaction anscheinend der Theorie gemäss verlaufen und schritt ich nunmehr zur Untersuchung des in der Benzollösung befindlichen Körpers.

Die benzolische Lösung, welche immer noch kleine Mengen von salzsaurem Acetylfurfurylamin gelöst enthielt, wurde zur Verjagung überschüssigen Phosgens auf dem Wasserbade eingeengt. Als Rückstand hinterblieb nur eine sehr geringe Menge von zwischen 260 -280° übergehendem gelben Oel vom Geruche des Acetylfurfurylamin und eine grössere Menge blasige Kohle.

Da auf directem Wege nach dieser Methode ein Körper nicht isolirt werden konnte, so schritt ich zum zweiten Versuch:

Es wurden wiederum 14 gr Acetylfurfurylamin in 140 gr Benzol gelöst und mit 25 gr einer 20% Phosgenlösung in Toluol vermischt und die Benzollösung nach mehrstündigem Stehen vom ausgeschiedenen Salze abfiltrirt. Das Filtrat zeigte, wie beim ersten Versuch, nur eine schwach gelbliche Farbe.

Zur Befreiung von überschüssigem Phosgen wurde die an den Geruch eines Säurechlorids erinnernde Flüssigkeit längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis diese anfing, sich dunkler zu färben, dann mit 10 gr Anilin versetzt. Dabei schied sich ein carminrothes Oel ab, welches bis zur Verdunstung allen Benzols und Toluols auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt wurde.

Der Destillation unterworfen, gab dieses nunmehr braunrothe Oel eine von 110° an schon flüchtige, bis 190° übergehende hellgelbe Flüssigkeit, die sich als Anilin erwies, dann stieg das Thermometer auf 230° und langsam bis 240°, hier kurze Zeit stehen bleibend, dann auf 260° und nun ein gelbes, in der Vorlage erstarrendes Destillat ergebend. Von da ab stieg das Thermometer rasch auf über 350° und es gingen dabei, ohne dass die Temperatur genau festgestellt werden konnte, ca. 1 gr eines hellgelben Oeles über. Beide Destillate, sowohl das bei 260° siedende, als das bei 350° und darüber siedende wurden in den ausgepumpten Exsiccator gebracht. Das höher siedende Product blieb flüssig und wurde analysirt.

I.

0.2088 gr Substanz gaben 0.5362 gr CO_2 und 0.121 gr H_2O.

II.

0,1246 gr Substanz gab 14,2 ccm N bei 764 mm Barometerdruck und 17° C, entsprechend:

C 70,06 %
H = 6,44 %
N 13,35 %
(O = 10,15 % Differenz).

Das bei 260° übergegangene Oel war erstarrt und es konnten die gelblichen Krystalle aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt werden. Sie zeigten den Schmelzpunkt 232° und waren in Wasser unlösliche, in Alcohol leicht, etwas weniger leicht in Aether und Benzol lösliche spitze Nadeln.

Eine vorgenommene Analyse zeigte folgendes Resultat:

I.

0,1143 gr Substanz gaben 0,3070 gr CO_2 und 0,0603 gr H_2O.

II.

0,0806 gr Substanz gab 9,3 ccm N bei 20° C. und 754 mm Barometerdruck, entsprechend:

C = 73,25 %
H = 5,86 %
N = 13,15 %
(O = 7,14 % Differenz)
100

Es entspricht dieses Verhältniss fast genau der Formel $C_{13}H_{12}N_2O$, welche folgende Verhältnisszahlen aufweist.

C = 73,58 %
H = 5,66 %
N = 13,2 %
O = 7,55 %.

Die sehr geringe Ausbeute an diesem Körper, sowie die sonstige Identität desselben mit dem Diphenylharnstoff, dessen Zusammenzetzung

$$CO\begin{matrix}NH\cdot C_6H_5\\NH\cdot C_6H_5\end{matrix}$$

der gefundenen Formel entspricht, liessen mich die Bildung dieses Körpers als eine, allerdings sehr lästige, Nebenreaction erkennen.

Es blieb zu unterscheiden, ob der entstandene Diphenylharnstoff ein Zersetzungsproduct des rückständigen braunen Oeles sei, oder ob etwa noch zurückgehaltene Mengen Phosgen beim Zusatz von Anilin diesen Körper gebildet haben. Nach den bei meinen späteren Versuchen gemachten Beobachtungen muss ich das Letztere annehmen, und bemerke, dass Phosgen trotz des so niedrigen Siedepunktes selbst noch von siedendem Toluol spurenweise zurückgehalten wird. Demgemäss galt es für mich, die geringe Bildung des Diphenylharnstoffes zu ignoriren und den bei 350° siedenden Körper in grösserer Ausbeute herzustellen.

Dritter Versuch.

Bei dem nun folgenden Versuche wandte ich dieselben Mengenverhältnisse an, wie früher, löste aber das Acetylfurfurylamin in wasserfreiem Aether, statt in Benzol. Die Abscheidung des salzsauren Salzes war hierbei eine glattere, das Salz selbst von hellerer Farbe, und es konnte wiederum die Hälfte des angewandten Acetylfurfurylamins regenerirt werden.

Der Aether wurde nunmehr abdestillirt und gesondert aufgefangen. Es destillirte zuerst bei 35° eine stark nach Phosgen riechende, dann bis 55° eine stechend riechende, ätherische Flüssigkeit über; zum Schlusse stieg das Thermometer auf 112°, hierbei die im Kolben gelb gefärbte Flüssigkeit farblos übergehen lassend. Sämmtliche drei Fractionen hatten einen stechenden Geruch, und rauchten an der Luft etwas.

Beim Versetzen mit Anilin gaben alle drei Flüssigkeiten Niederschläge, die sich als bei 195° schmelzendes, salzsaures Anilin erwiesen. Als Rückstand der beiden ätherischen, vom salzsauren Anilin befreiten Lösungen, verblieb nach dem Abdestilliren des Aethers ein braunes Oel, ebenso nach dem Verdunsten des Toluols.

Zur Entfernung überschüssigen Anilins wurde dieses Oel je mit Salzsäure haltigem Wasser ausgeschüttelt und das hiervon nicht gelöste braune Oel mit Aether behandelt.

Zuerst wurde das aus der Toluollösung resultirende Präparat untersucht. Das nach dem Verdunsten des Aethers

(welcher über Aetzkali getrocknet war) zurückbleibende Oel erstarrte nur schwer im ausgepumpten Exsiccator zu einer braunen schmierigen Krystallmasse, aus welcher durch Umkrystallisiren aus sehr stark verdünntem Alcohol lange, farblose Nadeln erhalten wurden, die bei 58–62° schmolzen, in Alcohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Aceton leicht, in Wasser nur sehr schwer löslich waren. Die Ausbeute war eine so geringe, dass ich nur eine Kohlen-Wasserstoff- und eine Stickstoffanalyse machen konnte, welche ich der Vollständigkeit wegen hier anführe, ohne weitere Schlüsse zu ziehen.

I.

0,2076 gr Substanz gaben 0,5022 gr CO_2 und 0,1297 gr H_2O.

II.

0,1549 gr Substanz gaben 12,2 ccm N bei 752 mm Barometerdruck und 18° C. entsprechend:

C = 65,96 %
H 6,94 %
N 9,03 %.

Die beiden Oele, von dem Rückstand der beiden erst übergegangenen Aether erhalten und auf dieselbe Weise behandelt, ergaben nur die Bildung von Diphenylharnstoff.

Beim Stehenlassen des Einwirkungsproductes von Phosgen auf Acetylfurfurylamin in Benzol gelöst und in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, fand ich anderen Tags die letztere explodirt, was mir Veranlassung gab, der Gasentwicklung bei diesem Prozesse besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Vierter Versuch.

Wiederum wurden 14 gr Acetylfurfurylamin in 140 gr Benzol gelöst und mit 25 gr einer 20 %igen Phosgenlösung in Toluol versetzt, worauf sich die Flüssigkeit sofort trübte, aber erst allmälhig ein braunes Oel absetzte, das bei längerem Stehen sich zu braungelben bezw. farblosen Krystallen vereinigte. Eine Gasentwicklung konnte hierbei

noch nicht bemerkt werden und erst nach ca. zwei Stunden trat eine äusserst langsame Entwickelung grösserer Gasblasen ein, während an der Stelle, an der sich das salzsaure Acetylfurfurylamin abgeschieden hatte, winzige Gasblasen zu bemerken waren. Diese Gasblasen wurden als CO_2 erkannt, indem ich die Entwickelungsflasche mit einem einmal durchbohrten Kork luftdicht verschloss und hierdurch eine Uförmig gebogene Glasröhre führte, welche durch die eine Oeffnung eines doppelt durchbohrten Korkens in eine Vorlage von Benzol bis zum Boden reichte; durch die zweite Korköffnung dieser Vorlage reichte eine ebenso gebogene Glasröhre in eine Vorlage mit frisch bereitetem Barytwasser; nach aussen war der Verschluss durch ein Chlorcalciumrohr bewerkstelligt. Diese Vorlage von Benzol schien mir nothwendig, weil ja auch die entweichenden Phosgendämpfe in Berührung mit Wasser sich zu CO_2 und HCl umsetzten. Etwa entweichende Phosgendämpfe wurden somit vom Benzol absorbirt.

Die Kohlensäureentwickelung blieb eine schwache. Nach zweitägigem Stehen wurde die nunmehr braun gefärbte benzolische Lösung vom ganz schwarzbraun gewordenen salzsauren Acetylfurfurylamin abfiltrirt und aus dem letzteren auf bekannte Weise die freie Base zurückgewonnen, welche wiederum fast der Theorie entsprach. Die Benzollösung wurde erst durch Einblasen getrockneter atmosphärischer Luft von überschüssigem Phosgen zu befreien gesucht, und, da dieses Verfahren nicht zum Ziele führte, auf dem Wasserbade eine kurze Zeit erwärmt. Hierbei konnte nunmehr eine bedeutende CO_2-entwickelung wahrgenommen werden. Nach Beendigung dieser Operation wurde die Lösung mit 7 gr Anilin versetzt, worauf sich nur eine geringe Menge salzsauren Anilins abschied, während die Flüssigkeit sich intensiv roth färbte und nach dem völligen Verdunsten des Benzols und Toluols ein braunrothes Oel hinterliess. Nunmehr leitete ich strömenden Wasserdampf über dieses Oel, welcher überschüssiges Anilin mit fortnahm[1]) und schüttelte den Rückstand mit

[1]) Bei späteren Versuchen habe ich das Destilliren mit Wasserdämpfen unterlassen, da das Amidin zum Theil hierdurch zersetzt wird.

Aether aus, welcher ihn aufnahm. Der Aether wurde über Aetzkali getrocknet und in diesen trockenes Salzsäuregas eingeleitet, was die Ausscheidung eines colophoniumähnlichen, gelben, brüchichen Körpers zur Folge hatte. Dieser Körper löste sich leicht in Alcohol und in Wasser, gab aber keinen fassbaren Krystalle. Er wurde wiederum auf dem Wasserbade vom Alcohol befreit, dann in Wasser gelöst und mit Natronlauge versetzt und das ausgeschiedene gelbbraune Oel mit Aether aufgenommen. Nachdem der Aether wiederum getrocknet war, wurde er destillirt und der Rückstand, nachdem er im ausgepumpten Exsiccator nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, destillirt. Das Thermometer stieg rasch auf 280°, bei dieser Temperatur schon kleine Mengen eines Destillats übergehen lassend, dessen Hauptmenge jedoch zwischen 320–350° siedete. Eine andere Destillation, bei Wiederholung desselben Versuches zeigte den Siedepunkt als bei 345° liegend an. Als Rückstand verbleibt in nicht zu grosser Menge blasige Kohle.

Das Destillat stellte eine schwach gelbliche, sehr dicke und nach Mäuseexcrementen riechende schwache Base dar, nur wenig und schwer in Wasser, leicht in Alcohol, Aether, Benzol, Ligroin, Chloroform, Aceton und Essigather löslich. Es gelang mir nicht, Salze aus dieser Base darzustellen. Oxalsäure, sowie Pikrinsäure gaben, in concentrirten Lösungen zu der Base zugefügt, keine krystallisirbaren Verbindungen. Das durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base ausgeschiedene Salz zeigte sich als eine amorphe, in Wasser und Alcohol leicht lösliche, in Aether und Benzol unlösliche gelbe Verbindung, die sich schwer reinigen lässt.

Die Analysen der Base zeigten folgende Resultate:

I.

0,3478 gr Substanz gaben 0,9125 gr CO_2 und 0,2037 gr H_2O.

II.

0,1593 gr Substanz gaben 17,7 ccm N bei 761 mm Barometerdruck und 20° C.

III.

0,1094 gr Substanz gab 0,2875 gr CO_2 und 0,0682 gr H_2O.

IV.

0.2371 gr Substanz gab 27.1 ccm N bei 758 mm Barometerdruck und 19° C.

Es entspricht dies den Verhältnisszahlen:

I und II	III und IV
C = 71.55 %	71.6 %
H = 6.5 %	6.92 %
N = 12.79 %	13.16 %

Die erhaltene Base stellt sich nach der stattgehabten Reaction dar als ein Acthenylphenylfurfuryldiamidin von der Zusammensetzung:

$$CH_3 - C \begin{matrix} N \cdot CH_2 \cdot C_4 H_3 O \\ NH \cdot C_6 H_5 \end{matrix}$$

und berechnet sich für:

		Gefunden:	
$C_{13} H_{14} N_2 O$		I und II	III und IV
C = 156 = 72.9 %		71.55	71.6 %
H = 14 = 6.54 %		6.5	6.92 %
N = 28 = 13.08 %		12.79	13.16 %
O = 16 = 7.48 %		—	—
214	100		

Obwohl der Kohlenstoff über ein Prozent zu wenig gefunden ist, habe ich aus dem Derivat mit Phenylcyanat zweifellos bewiesen, dass in der That der vermuthete Körper vorliegt. Woher dieses Minus von C kommt, weiss ich nicht, und bin nur eines Fehlers bei der Analyse nicht bewusst. Dagegen habe ich seinerzeit mit p Toluidin (siehe Seite 60 dieser Abhandlung) das Acthenyl-p-tolylfurfuryldiamidin gewonnen, welches stimmende Zahlen auch in seinen Derivaten liefert.

Es bildet sich bei der Einwirkung von Phosgen auf Acetylfurfurylamin dieses das nicht isolirte Acetylfurfurylharnstoffchlorid.

$$2\,C_4H_3O\cdot CH_2\cdot NH\cdot CO\cdot CH_3 + COCl_2 =$$

$$CO\begin{matrix}Cl\\ N\\ COCH_3\end{matrix}\begin{matrix}CH_2\cdot C_4H_3O\\ +\\ \end{matrix}\begin{matrix}C_4H_3O\cdot CH_2\\ \\ CH_3CO\end{matrix}\Big\rangle NH,HCl.$$

Bewiesen wird diese Annahme einerseits durch die Abscheidung der fast theoretischen Menge salzsauren Acetylfurfurylamins und dadurch, dass eine CO_2-entwicklung kaum bemerkbar ist. Erst nach langem Stehen, rascher beim Erwärmen zerfällt dieses Acetylfurfurylharnstoffchlorid unter Entweichung von CO_2 in Aethenylfurfurylimidchlorid, welches ebenfalls nicht isolirt werden konnte, aber mit Anilin das salzsaure Salz des Aethenylphenylfurfurylamidins bildete.

$$1)\quad CO\begin{matrix}Cl\\ N\\ CO\,CH_3\end{matrix}\begin{matrix}CH_2\cdot C_4H_3O\\ =\\ \end{matrix}$$

$$CH_3-C\begin{matrix}N\cdot CH_2\cdot C_4H_3O\\ \\ Cl\end{matrix}+CO_2.$$

$$2)\quad CH_3-C\begin{matrix}N\cdot CH_2\cdot C_4H_3O\\ \\ Cl\end{matrix}+H\,NH\cdot C_6H_5$$

$$CH_3-C\begin{matrix}N\cdot CH_2\cdot C_4H_3O\\ \\ NH\cdot C_6H_5\end{matrix}HCl.$$

Aus diesem in Wasser leicht löslichen Salz wird durch stärkere Basen, wie Kalium- oder Natriumhydroxyd das Aethenylphenylfurfurylamidin in Freiheit gesetzt.

Vorstehende Versuche haben ergeben, dass das Phosgen ein sehr wohl geeignetes Mittel ist, um aus alkylirten Säureamiden Imidchloride, bezw. Amidine darzustellen. Die Reaction verläuft am Besten, wie ich bei der Wiederholung meiner Versuche erfahren habe, wenn ein Ueberschuss von Phosgen angewandt wird. Auch konnte ich dann bemerken, dass die CO_2-entwickelung bald eintrat, was bei Anwendung der berechneten Mengen erst nach Stunden und beim Erwärmen stattfindet..

Auffallend dürfte nur erscheinen, dass sich Amidinbasen unzersetzt destilliren lassen. Nach Mittheilungen, die mir Herr Dr. Kühn gemacht hat, sind auch andere Amidine von bekannter Natur destillirfähig, ohne Zersetzung zu erleiden, nur muss man jedes Wasser ausschliessen, da durch Letzteres die Amidine leicht zersetzt werden.

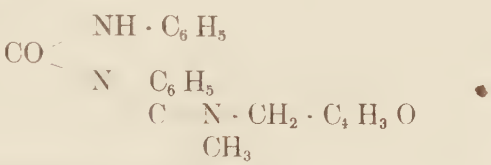
Zusammenfassend, gebe ich nachfolgend eine Vorschrift zur

Darstellung von Aethenylphenylfurfurylamidin.

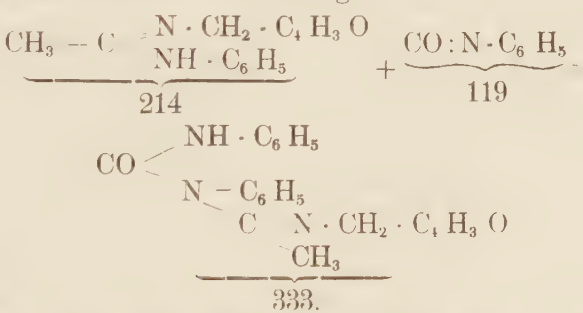
14 gr reines Acetylfurfurylamin vom constanten Schmelzpunkt 268° werden in einem trockenen Kochkolben in 140 gr reinem Benzol gelöst und mit 50 gr einer 20%igen Phosgenlösung in Toluol versetzt. Nachdem der Kolben durch einen, mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Korken verschlossen worden, wird diese Mischung einen Tag lang bei Seite gestellt und dann die gelbe Benzollösung vom schmutzig schwarzbraunen, salzsauren Acetylfurfurylamin abfiltrirt. Das abfiltrirte Salz wird auf dem Filter belassen und auf diese Weise anhaftendes Benzol möglichst verdunstet, bis das Salz anfängt, sich zu verflüssigen, worauf es mit Wasser nachgespült wird und als braune Lösung in ein anderes Gefäss filtrirt. Durch Versetzen mit Natronlauge, Ausschütteln mit Aether, Trocknen desselben über Aetzkali und Abdestilliren wird Acetylfurfurylamin zurückgewonnen. Das benzolische Filtrat koche man in einer geräumigen Abdampfschaale auf dem Wasserbade so lange, bis aller Geruch nach Phosgen verschwunden ist und füge nunmehr 9 gr Anilin hinzu. Jetzt wird der Schaaleninhalt, welcher ein carminrothes, sich abscheidendes Oel erkennen lässt, während die überstehende Flüssigkeit farblos geworden ist, bis zum Verjagen allen Benzols und Toluols abgedampft, mit salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt und von geringen Mengen sich stets bildenden Diphenylharnstoffs abfiltrirt. Die salzsaure Lösung wird alkalisch gemacht, mit Aether ex

trahirt, die ätherische Lösung über Aetzkali getrocknet (das Trocknen des Aethers ist sehr wichtig) und das rückständige Oel destillirt. Zuerst destillirt überschüssiges Anilin, dann zwischen 320 und 350° (345°) farbloses sich an der Luft bald dunkelfärbendes Aethenylphenylfurfurylamidin in einer Ausbeute von ca. 3–4 gr.

Da meine Analysen der freien Base bei sonst stimmenden Zahlen ein Minus von C gegenüber der Theorie ergaben, so brachte mir die definitive Entscheidung über die Natur der Base die Bildung des Additionsproductes von Phenylcyanat



gemäss nachstehender Gleichung:



Zur Darstellung dieses Körpers muss man in ätherischer Lösung arbeiten, denn wenn man Phenylcyanat mit dem Aethenylphenylfurfurylamidin direct zusammenbringt, so bildet sich zum grössten Theil unter heftiger Reaction nicht das gewünschte Additionsproduct, sondern nur Diphenylharnstoff, den ich durch Krystallisation aus Alcohol und dem Schmelzpunkt 235° identificirte. Daher verfuhr ich in der Weise, dass ich 1,1 gr Aethenylphenylfurfurylamidin und 0,6 gr Phenylcyanat, je in ca. 10 gr Aether gelöst vereinigte und diese Mischung in einer Schaale verdunsten liess. Es schieden sich farblose Krystallblättchen von unregelmässiger Structur ab, welche bei 159—168° schmolzen, in Wasser fast garnicht, leicht

schon in kaltem Alcohol und etwas in Aether löslich waren.

Trotz Umkrystallisirens konnte ich ein Constanz des Schmelzpunktes nicht erhalten; die Analyse beweist aber zur Genüge, dass der Körper

$$CO \begin{cases} NH \cdot C_6H_5 \\ N \quad C_6H_5 \\ \quad C = N \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O \\ \quad\quad CH_3 \end{cases}$$

vorliegt.

Analyse:

I.

0,2018 gr Substanz gaben 0,5343 gr CO_2 und 0,1109 gr H_2O.

II.

0,1894 gr Substanz gab bei 759 mm Barometerdruck und 18,5° C = 21,2 ccm N.

Berechnet für: $C_{20}H_{19}N_3O_2$		Gefunden: I	II
C = 240	= 72,07	72,21	—
H = 19	= 5,71	6,1	—
N = 42	= 12,61	—	12,93
O = 32	= 9,61	—	—
333	100		

Dass die Amidine mit Phenylcyanat Zersetzungsproducte bilden, hat schon A. Pinner[1]) gefunden. Als dieser Forscher zu einer Lösung von salzsaurem Benzamidin Phenylcyanat und Natronlauge zufügte, erhielt er nur Diphenylharnstoff.

Aethenylptolylfurfurylamidin.

$$CH_3 - C \begin{cases} N \cdot CH_2 \cdot C_4H_3O \\ NH \cdot C_6H_4(CH_3). \end{cases}$$

Wie ich schon vorhergehend auf Seite 56 bemerkt, führt die Einwirkung von p Toluidin auf das mit Phosgen erhaltene Aethenylfurfurylimidchlorid zu einem reineren

[1]) Pinner, B XXII p. 1607.

Amidin, dessen Analysenzahlen genau stimmen; auch bildet dieses Amidin krystallisirbare Salze, namentlich mit Oxalsäure.

14 gr Acetylfurfurylamin wurden in 100 gr Benzol gelöst und mit 50 gr 20%iger Phosgenlösung versetzt. Nach 4stündigem Stehen wurde vom ausgeschiedenen salzsauren Acetylfurfurylamin abfiltrirt, das Filtrat auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Geruch nach Phosgen mehr wahrzunehmen war und dann mit 10 gr p Toluidin, in wenig Benzol gelöst, gemischt. Auch hierbei schied sich bald ein carminrothes Oel ab, welches nach dem Verdunsten allen Benzols und Toluols erst mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, von der nicht gelösten braunen Schmiere befreit, dann wiederum aus der wässrigen Lösung durch Natronlauge ausgefällt und mit Aether hieraus ausgezogen wurde. Nach dem Verdunsten des mit Aetzkali getrockneten Aethers wurde der Rückstand fractionirt und liess erst bei 200° das überschüssige p Toluidin übergehen, welches in der Vorlage erstarrte. Das Thermometer ging nun rasch auf 320° und von da ab langsam bis auf 350° bei welcher Temperatur ein fast farbloses, sich aber sofort bräunendes Oel destillirte, welches selbst nach mehrtägigem Stehen im ausgepumpten Exsiccator nicht erstarrte und durch die Analyse als Aethenyl p tolylfurfurylamidin bestätigt wurde. Es gaben:

I.

0,1821 gr Substanz gaben 0,4915 gr CO_2 und 0,1222 gr H_2O.

II.

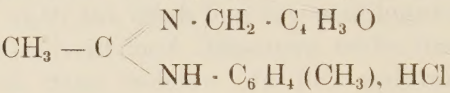
0,0853 gr Substanz gab bei 754 mm Barometerdruck und 24° C = 9,45 ccm N.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{14}H_{16}N_2O$		I	II
C = 168 =	73,68	73,61	—
H = 16 =	7,02	7,45	—
N = 28 =	12,28	—	12,39
O = 16 =	7,02	—	—
228	100		

Das Aethenyl p tolylfurfurylamidin zeigt in Farbe, Consistenz und Löslichkeit dieselben Eigenschaften, wie das

Aethenylphenylfurfurylamidin. Beim Einleiten von getrockneter Salzsäure in die ätherische wasserfreie Lösung der Base schied sich ebenfalls eine amorphe gelbe, harzige Masse ab, welche jedoch nach einiger Zeit krystallinisch wurde, und aus der ich durch Lösen in wenig absolutem Alcohol und Fällen mit Aether ein

Salzsaures Aethenylptolylfurfurylamidin.



gewinnen konnte.

Dasselbe löst sich leicht in Wasser und Alcohol, ist hingegen kaum löslich in Aether, Benzol, Ligroin. Sein Schmelzpunkt liegt bei 73°.

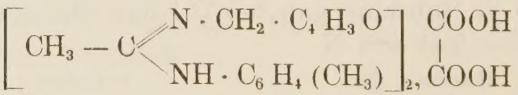
Die Analyse gab:

0,1018 gr Substanz lieferten 0,2358 gr CO_2 und 0,0609 H_2O.

Berechnet für: $C_{14} H_{17} N_2 OCl$		Gefunden:
C = 168	= 63,52	63,17
H = 17	= 6,43	6,64
N = 28	= 10,58	—
O = 16	= 6,05	—
Cl = 35,5	= 13,42	—
264,5	100	

Leichter gelang es, das

Oxalat



durch Vermischen molecularer Mengen Aethenylptolylfurfurylamidin und Oxalsäure, je in absolutem Alkohol gelöst und hieraus krystallisirend, darzustellen.

Dasselbe bildet kurze, farblose, microscopisch kleine, bei 168° schmelzende Nädelchen, die in Wasser und Alcohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind.

Die Analyse zeigte die Uebereinstimmung mit der Theorie und brachte folgendes Resultat:

0,1585 gr Substanz gab 0,3825 gr CO_2 und 0,0928 gr H_2O.

Berechnet für: $C_{30}H_{34}N_4O_6$		Gefunden:
C = 360	= 65,93	65,81
H = 34	= 6,23	6,506
N = 56	= 10,25	—
O = 96	= 17,59	—
546	100	

Rückblick.

Die vorliegende Arbeit hat nachfolgende Beobachtungen ergeben.

Das Furfurylamin, entstanden durch Reduction von Furfuraldoxim, verhält sich in fast allen Reactionen dem Benzylamin analog. Hingegen ist es viel schwieriger zu behandeln, da es sehr leicht harzige Oxydationen bildet:

Es wurden folgende neue Verbindungen erhalten:

I. Furfurylamin:
   1) Acetylderivat nebst salzsaurem Salz,
   2) Propionylderivat,
   3) Benzoylderivat,
   4) Phenacetylderivat.

II. Methylfurfurylamin nebst Acetylderivat.

III. Aethylfurfurylamin nebst Acetylderivat.

IV. Harnstoffderivate des Furfurylamin:
   1) Furfurylharnstoff,
   2) Phenylfurfurylharnstoff,
   3) Furfurylthioharnstoff,
   4) Allylfurfurylharnstoff(als unreiner Körper),
   5) Phenylfurfurylthioharnstoff,
   6) Furfurylaminsalz der Furfuryldithiocarbaminsäure,
   7) Difurfurylharnstoff,
   8) Difurfurylthioharnstoff.

V. Einwirkung von Formaldehyd auf Furfurylamin führte zum Methylenfurfurylamin.

VI. Einwirkung von Benzylchlorid führte unter bestimmten Bedingungen zu Benzylfurfurylamin. Von diesem wurden nachstehende Derivate hergestellt:
1) Oxalsaures Benzylfurfurylamin,
2. Salzsaures Benzylfurfurylamin,
3) Salpetersaures Benzylfurfurylamin,
4) Schwefelsaures Benzylfurfurylamin,
5) Acetylderivat,
6) Benzoylderivat,
7) Phenacetylderivat,
8) Phenylbenzylfurfurylharnstoff,
9) Phenylbenzylfurfurylthioharnstoff.

VII. Einwirkung von Phosgen auf Acetylfurfurylamin führte nicht zu einem Harnstoffchlorid, sondern zu einem Aethenylfurfurylimidchlorid, aus welchem Amidine gewonnen wurden:
1) Aethenylphenylfurfurylamidin,
2) Additionsproduct desselben mit Phenylcyanat,
3) Aethenyl p tolylfurfurylamidin und dessen salzsaures und oxalsaures Salz.

Die Einwirkung von Benzaldehyd auf Furfurylamin blieb resultatlos, ebenso gelang es nicht, ein Furfurylsenföl zu erhalten.